Über die elektrolytische Reduktion aromatischer Mononitrokörper bei Gegenwart von Vanadinsalzen.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Ernst Loewenstein
aus Stuttgart

Referent: **Prof. Dr. W. Muthmann**

Korreferent: **Prof. Dr. G. Schultz**

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1910

München 1910
Leopold-Buchdruckerei Hohenzollernstr. 23

Über die elektrolytische Reduktion aromatischer Mononitrokörper bei Gegenwart von Vanadinsalzen.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieur)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Ernst Loewenstein
aus Stuttgart.

Referent: **Prof. Dr. W. Muthmann**

Korreferent: **Prof. Dr. G. Schultz**

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1910

München 1910
Leopold-Buchdruckerei Hohenzollernstr. 23

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet

Die nachstehende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn PROF. DR. W. MUTHMANN und meinem hochverehrten Lehrer, Herrn PROF. DR. H. HOFER, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0086

Einleitung.

Jakob hat vor einigen Jahren nachgewiesen,[1]) daß die Vanadinsalze in hohem Grade befähigt sind, als Wasserstoffüberträger bei der partiellen elektrolytischen Reduktion aromatischer Polynitrokörper zu Amidonitrokörpern in schwefelsaurer Lösung zu dienen. In einer Anzahl von Fällen entstanden als Nebenprodukte noch Azoxykörper, sodaß durch den Vanadinzusatz nicht stets eine unmittelbare Ueberführung des Phenylhydroxylaminderivates in den Amidokörper stattfindet, sondern daß auch die Bildung von Azoxykörpern durch Zusammentreten von Nitrosoderivat und entstandenen Hydroxylaminderivat in gewissen Umfange erfolgt.

Es war nun interessant, auch das Verhalten des Vanadins bei der Reduktion der Mononitrokörper zu untersuchen, um zu erfahren, ob dieselben dadurch allein zu Aminen reduziert werden können, oder ob sich auch hier solche Zwischenprodukte erhalten lassen.

Bei dem Verfahren von Boehringer u. Söhne[2]) werden als Ueberträger Metallsalze, wie Zinnchlorür,

1) Doktordissertation. Ueber die partielle elektrolytische Reduktion aromatischer Polynitrokörper bei Gegenwart von Vanadinsalzen. Erlangen 1908.

2) D. R. P. 116942, 117007 u. 127 815

Kupferchlorür, Chrom- oder Ferrisalze zu den in starker wässeriger oder alkoholischer Salzsäure gelösten, resp. suspendierten aromatischen und fetten Mononitrokörpern zugesetzt, wobei sich dieselben an indifferenten Kathoden, z. B. Nickel, auf elektrolytischem Wege quantitativ zu den betreffenden Monaminen reduzieren lassen.

Auch Elbs [1]) erhielt der Hauptsache nach die Amidoprodukte, als er die zugehörigen Mononitrokörper in salzsaurer oder alkoholisch-schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Kupfer- oder Bleikathoden und Zusatz von Zinkchlorid als H-Ueberträger elektrolytisch reduzierte.

Bei meinen Untersuchungen sollte eine Anzahl verschiedener Mononitrokörper bei Anwendung von Vanadinsalzlösungen als Ueberträger der elektrolytischen Reduktion unterworfen werden. Als Kathodenmaterial wählte ich Platin, da ich auf Grund eingehender Voruntersuchungen über das kathodische Verhalten der Vanadinsalze feststellte, daß alle anderen Metalle, die ich als Kathode verwandte, nämlich Blei, Quecksilber und Kupfer nicht gut als Kathoden dienen können, da sie sämmtlich chemische Wechselwirkungen mit den höheren Oxydationsstufen des Vanadins zeigten.

Obwohl ich bei diesen Vorversuchen feststellte, daß die Vanadinsalze am Platin ausgezeichnete Depolarisatoren abgeben, also bei ihrer Verwendung als H-Ueberträger sehr energische Reduktionswirkungen aufweisen müßen, fand ich doch, daß sie nicht bei allen untersuchten Mononitrokörpern gleichmäßig auf die Hydroxylaminstufe einwirken, daß vielmehr bei einer Anzahl von Mononitroderivaten trotz ihrer Anwesenheit die Bildung von Azoxykörpern, wie es auch Jacob für die Polynitrokörper nachwies, eintrat und die Amidokörper in mehr oder weniger beträchtlicher Menge als Ne-

1) Z. f. El. 1900|01 589.

benprodukte erhalten wurden. Die nahezu alleinige Bildung von Amidokörpern ließ sich aber meist ohne weiteres erreichen, wenn der Nitrokörper nach und nach einer vollständig zur 2-wertigen Stufe vorreduzierten Lösung des Ueberträgers zugesetzt und so die Reduktionswirkung des Vanadins außerordentlich gesteigert wurde. Unter dieser Bedingung ließ sich also die Kondensation von Nitroso- und Hydroxylaminderivat überspringen, eine weitere Stütze für die oben erwähnte Annahme, daß die Haupttätigkeit der Vanadinsalze als H-Ueberträger bei der Reduktion der Nitro- zu den Amidokörpern in der Hydroxylaminstufe einsetzt, wozu bei bestimmten Mononitrokörpern schon die höheren Oxydationsstufen des Vanadins ausreichen, bei den andern erst die niederen befähigt sind. Führt man aber die Reduktion in gewöhnlicher Weise durch, so treten bei letzteren, da die Geschwindigkeit der Reduktion der Hydroxylaminstufe direkt zum Amin bei Gegenwart der höheren Oxydationsstufen des Vanadins sehr klein ist, andere Umsetzungen ein.

Was die näheren Resultate bei der Elektrolyse der von mir verwandten Mononitrokörper betrifft, so lassen sich dieselben kurz folgendermassen zusammenfassen. Ganz besonders merkwürdig verhielt sich das Nitrobenzol, das ich als einfachsten Nitrokörper zuerst untersuchte. Ohne Gegenwart von Alkohol der Reduktion unterworfen, lieferte es der Hauptsache nach Emeraldin, neben wenig Anilin, in alkoholisch schwefelsaurer Lösung als Hauptprodukt Benzidin und den Amidokörper in noch geringerer Ausbeute. Erst bei Vorreduktion des Vanadins gelang es mir, Anilin als Hauptprodukt zu erhalten. Wie sich Emeraldin bilden kann, das auch Nover[1]) bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol in einer 50%igen $NaHSO_4$-Lösung oder einer solchen von H_2SiF_6 (spez. Gew. 1,3) an

1) B. 40. 2888

einer Ni-Kathode in sehr geringer Ausbeute fand, soll im experimentellen Teil erläutert werden.

Die Entstehung von Benzidin als Hauptprodukt setzt die Bildung des Azoxykörpers voraus, welcher durch direkte Reduktion nach der Gleichung

$$RN(O)NR + 4H = H_2O + R.NH - NH.R$$

zuerst in Hydrazobenzol verwandelt wird, das dann die Umlagerung zu Benzidin in der sauren Lösung erfährt.

Dasselbe Resultat, wenn auch meist in geringerer Ausbeute erhielt schon Häussermann[1]), als er Nitrobenzol in alkoholisch schwefelsaurer Lösung an einer Pt-Kathode reduzierte. Auch Löb[2]) beobachtete eine sehr weitgehende Bildung von Benzidin aus Nitrobenzol bei der elektrolytischen Reduktion an einer Quecksilberkathode in alkoholisch schwefelsaurer Lösung unter wechselndem Gehalt an Säure. Unter den normalen Umständen ist also die Reduktionenergie der in der Lösung entsprechend dem tiefen Potentiale höheren Oxydationsstufen des Vanadins eine sehr geringe und es ist notwendig, den H-Ueberträger vorzureduzieren, um als Hauptprodukt Anilin zu erhalten.

Die Reduktion der drei Nitrotoluole ergab die Amidokörper als Hauptprodukte, bei o-Nitrotoluol quantitativ, bei dem m-Derivat der Hauptmenge nach und bei dem p-Nitrotoluol eine noch etwas geringere Ausbeute, Resultate, wie sie auch Elbs gefunden hatte. Es ist sehr interessant, daß gerade bei dem m-Nitrotoluol noch ein Nebenprodukt von großer Färbekraft auftrat, das zwar nicht näher untersucht werden konnte, aber ähnliche Eigenschaften wie das Emeraldin aufwies.

Von den weiter untersuchten, aromatischen Mononitrokörpern ergaben m-Nitranilin, p-Nitro-

1) Chem. Ztg. 1893, 129

2) Z. f. El. 1900|01; 320,333.

phenol, o-Nitrobenzylanilin und α-Nitronaphtalin annähernd quantitativ das betreffende Amidoprodukt.

Dagegen war es bei m-Nitrobenzaldehyd, m-Nitrobenzoesäure und m-Nitrobenzolsulfosäure nicht möglich, die Hydroxylaminstufe quantitativ zum Amin zu überschreiten, vielmehr erhielt ich bei diesen Versuchen die Azoxykörper als Hauptprodukte und die Amine als Nebenprodukte in mehr oder weniger großer Ausbeute. So ergab der m-Nitrobenzaldehyd fast quantitativ den Azoxykörper, während bei den übrigen auch die betreffenden Amine in nennenswerter Ausbeute erhalten wurden. Wie erwähnt, scheint bei diesen Körpern erst das zweiwertige Vanadin befähigt zu sein, die Hydroxylaminstufe mit der nötigen Geschwindigkeit zu reduzieren, um die Kondensation zum Azoxykörper zu verhindern. Diese Annahme bestätigte ich, wenigstens bei m-Nitrobenzoesäure und m-Nitrobenzolsulfosäure, durch den Versuch, indem ich unter den erwähnten Versuchsbedingungen den Amidokörper annähernd quantitativ erhielt.

Experimenteller Teil.

Elektrolytisches Verhalten von Vanadinsalzlösungen.

Jakob hat keine besonderen Versuche über das elektrolytische Verhalten von Vanadinsalzlösungen ausgeführt. Diese Lücke auszufüllen, war umso nötiger, als über die Stromausbeuten bei der Reduktion der Vanadinverbindungen noch keine Angaben vorliegen. Bei diesen Versuchen sollte auch das Verhalten der verschiedenen Metalle als Kathoden studiert werden.

Da die in dem zweiten Teil der vorliegenden Arbeit ausgeführten, organischen Reduktionsversuche bis auf eine Ausnahme in schwefelsaurer Lösung vorgenommen wurden, wurde das kathodische Verhalten der einzelnen Vanadinstufen ebenfalls in schwefelsaurer Lösung untersucht.

Als Ausgangsmaterial für die Reduktionsversuche diente reinste Vanadinsäure (Merck), die durch Rösten von reinem Ammoniumvanadat an der Luft bereitet wurde. Zur Herstellung einer $^2/_5$ atomaren Vanadinlösung wurden 10,95 gr Vanadinpentoxyd in 20 gr Schwefelsäure (1,8) unter Zugabe von wässeriger, schwefliger Säure auf dem Wasserbade erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten war, dann die überschüssige schweflige Säure durch weiteres Erwärmen auf dem Wasserbade und Einleiten von Kohlendioxyd vertrieben

und die Lösung des erhaltenen Vanadylsulfats auf 300 ccm, welche zu einer einmaligen Füllung des Apparates nötig waren, aufgefüllt.

Der elektrolytische Apparat war in der Weise eingerichtet, daß damit sowohl Stromausbeutemessungen vermittels des Knallgasvoltameters, als auch Potentialmessungen an der Kathode und in der Lösung ausgeführt werden konnten, wobei ausserdem durch eine Rührvorrichtung für gute Bewegung des Elektrolyten gesorgt war. Der Hauptteil des Apparates bestand aus einem cylindrischen Glasgefäß, welches mit einem großen Gummistöpsel, in dem die weiteren Apparaturbestandteile luftdicht eingesetzt waren, verschlossen wurde. Zur Messung des Kathodenpotentials wurde eine Röhre angebracht, deren eines kapillar ausgezogenes Ende möglichst dicht an der Mitte der Kathode anlag. Das andere Ende dieses Röhrchens war mit einem ⌐förmigen Heber verbunden, dessen beide Schenkel durch Hähne verschließbar waren. Das in der Mitte angeschmolzene Rohr diente dazu, einerseits die Flüssigkeiten aus dem Elektrolysengefäß und andererseits aus einem mit $^1/_1$ norm. Schwefelsäure gefüllten Becherglas, in das der freie Schenkel hineintauchte, aufsaugen zu können und so die elektrolytische Verbindung zur Potentialmessung herzustellen. In letzteres Becherglas tauchte ausserdem noch der Schenkel einer Normalmerkurosulfatelektrode, deren konstanter Wert, gegen eine Normalwasserstoffelektrode gemessen, — 0,69 Volt beträgt.

Die Potentialmessung geschah nach der Ostwald'schen Kompensationsmethode, sowie mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument, und zwar ließ sich bei Stromunterbrechung das Eigenpotential der Lösung bestimmen, andererseits bei Stromdurchgang das Arbeitspotential. Um das Eigenpotential der Lösung auch während des Stromdurchganges messen zu können, wurde im zwei-

ten Teil der vorliegenden Arbeit, der die Reduktion von organischem Mononitrokörpern enthält, noch eine besondere Hilfselektrode in der Weise angebracht, daß sie von der Kathode möglichst entfernt und dadurch vor Beeinflussungen durch die Stromlinien geschützt war. Sie bestand aus einem Kapillarrohr, dessen ausgezogene Spitze von einem dünnen Platindrahtnetz umgeben war. Der Zuleitungsdraht zu letzterem führte durch den Raum zwischen dem Kapillarröhrchen und einem diesen umgebenden weiteren Glasmantel, der an seinem unteren Ende an das Kapillarröhrchen angeschmolzen war, sodaß sich nur das Drahtnetzchen mit dem Elektrolyten direkt in Berührung befand, während der Zuleitungsdraht nicht von demselben benetzt werden konnte. Diese Form der Hilfselektrode ist besonders bequem in der Handhabung, da sie nur eine Bohrung im Gummistöpsel erfordert und von Stromlinien kaum beeinflußt wird.

Um die Stromausbeuten bestimmen zu können, war an eine der Bohrungen in dem Gummistopfen, der den Glascylinder luftdicht abschloß, eine Eudiometerröhre angeschaltet, in welcher sich der bei der elektrolytischen Reduktion nicht verbrauchte Wasserstoff ansammeln konnte.

In dem Stromkreis war außerdem ein Knallgasvoltameter mit Eudiometerröhre eingeschaltet, um die durch den Strom erzeugte Gesamtmenge Wasserstoff aus der entstandenen Knallgasmenge berechnen zu können. Um den Elektrolyten gut in Bewegung zu erhalten, war die Tonzelle, in welcher die Anode untergebracht ist, konzentrisch in dem Glascylinder angeordnet und mit dem Rührwerk fest verbunden. Der luftdichte Abschluß erfolgte durch Quecksilber in der von Hofer und Moest [1]) angegebenen Weise, nur bestanden die Glocken aus Glas.

1) Ann. *323, 297.*

Als Anodenflüssigkeit wurde verd. Schwefelsäure verwandt. Das an der Anode entwickelte Gas entwich in die Luft.

Schließlich war noch ein Thermometer eingeführt, um die Versuchstemperatur bestimmen zu können.

Die Versuche wurden mit den Metallen Platin, Blei, Kupfer und Quecksilber als Kathoden durchgeführt und die Eigenpotentiale, Elektrodenpotentiale und Ausbeuten bei verschiedenen Stromdichten gemessen.

Versuche am Platin.

Zuerst wurden die Erscheinungen an einer Platinelektrode einem eingehenden Studium unterzogen. Als Elektrode diente ein blankes Platinblech von 48 qcm einseitiger Oberfläche. Die Elektrodenflüssigkeit bestand aus der, wie oben angegeben, hergestellten Vanadylsulfatlösung mit einem Gehalt von $^2/_5$ Grammatomen Vanadin.

Oxydationsversuch.

Da ich das Verhalten der Vanadinverbindungen von der 5wertigen Stufe an untersuchen wollte, führte ich die Vanadinsulfatlösung, welche 4wertiges Vanadin enthält, auf elektrolytischem Wege zuerst in eine Vanadinsäurelösung über. Das Platinblech bildete also zu diesem Zwecke die Anode.

Als Stromdichte wurde 1 Amp. gewählt, sodaß bei der hierzu nötigen Stromstärke von 0,5 Amp. das in der Lösung befindliche Vanadylsulfat zur Ueberführung in Vanadinsäure einen Zeitaufwand von $6\,^1/_2$ Stunden theoretisch erfordert.

Was die Potentialmessungen bei dieser Untersuchung, sowie auch bei den folgenden, an den

verschiedenen Metallen ausgeführten anbelangt, so möge hier folgendes bemerkt werden: Die Potentiale wurden nur an der Metallelektrode gemessen und zwar entweder bei Stromdurchgang, um das Elektrodenpotential festzustellen, oder nach Stromunterbrechung, um das Potential der Vanadinlösung zu bestimmen. Im letzteren Falle mußte natürlich einige Zeit gewartet werden, bis die Ablesung einen konstanten Wert ergab, da die Elektrode während des Stromdurchganges stärker polarisiert ist.

Da eine 5wertige Vanadinsäurelösung ein Oxydationspotential aufweist, so sind alle Werte sehr stark negativ. Es ist noch zu bemerken, daß die von mir gefundenen Grenzwerte mit denen von Rutter und Jacob angegebenen gut übereinstimmen.

Der Verlauf der Oxydation ist aus der angeführten Tabelle näher ersichtlich. Diese enthält sowohl die Lösungs-, wie die Arbeitspotentiale und Stromausbeuten. Ich habe eine große Menge Messungen ausgeführt, jedoch nur die wichtigsten in der Tabelle zusammengestellt. Dasselbe gilt für alle weiteren, in vorliegender Arbeit ausgeführten Tabellen.

Elektrolysendauer in Std. u. Min.	Anodenpotential	Eigenpotential	Stromausbeute	Bemerkungen.
0		—0,65		blau
5	—1,71	—1,03	86,6 %	
15	—1,80	—1,03	89,1 %	
45	—1,54	—1,04	90,4 %	
1 45	—1,58	—1,08	93,1 %	Unterbrechung bis z. nächsten Tag
2 20	—1,68	—1,08	94,0 %	
„ 50	—1,60	—1,10	94,5 %	
3 50	—1,79	—1,10	„ „	
4 50	—1,84	—1,12	94,4 %	Unterbrechung bis z. nächsten Tag.

5	05	—2,09	—1,14	94,3 %	
„	20	—2,14	—1,14	56,5 %	
„	50	—2,16	—1,16	44,5 %	hellgrün
6	35	—2,18	—1,18	28,6 %	
7	05	—2,18	—1,20	14,7 %	gelb
„	20	—2,18	—1,20	10,0 %	Unterbrechung bis z. nächst. Tag.
7	56	—2,20	—1,20	0 %	
8	48	—2,20	—1,20	„	goldgelb

Da man bei der Oxydation des Vanadins einen einfachen Aufladungsprozeß annehmen kann, wenn auch die wirkliche Reaktion in einer Oxydation durch Sauerstoff besteht, so ist das Potential allein abhängig von dem Verhältnis der Ionenkonzentration des 4 und 5wertigen Vanadins, gemäß der Formel von Peters

$$\pi = \varepsilon^0 + 0{,}0002 \cdot T \cdot \log \frac{c \cdot V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}{c \cdot V^{\cdot\cdot\cdot}}$$

Das Potential der 4wertigen Stufe ist nach der Tabelle in guter Uebereinstimmung mit den Messungen von Jakob — 0,65 Volt. Nach kurzem Stromdurchgang erhöht es sich stark, wie dies ja auch aus der Formel hervorgeht, und verändert sich von da an nur langsam, entsprechend der Zunahme der 5wertigen Stufe, bis es einen constanten Wert von —1,20 Volt, das Eigenpotential der Vanadinsäure erreicht, d. h. bis die Konzentration der 5wertigen Vanadinionen, derjenigen der 4wertigen gegenüber, unendlich geworden ist.

Das Anodenpotential, das sofort nach Stromschluß auftritt, zeigt merkwürdigerweise höhere Werte als einige Zeit später, nämlich 1,7—1,8 Volt gegenüber 1,58 Volt.

Es ist dabei auffallend, daß die Stromausbeute das gerade entgegengesetzte Verhalten zeigt, sie steigt um einige Prozente an. Dies erklärt sich aber wohl dadurch, daß der Elektrolyt zu Beginn

der Elektrolyse noch die Zimmertemperatur besaß und dann allmählich wärmer wurde, wodurch bekanntlich die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich gesteigert wird. Ganz übereinstimmend damit war auch nach der Unterbrechung des Versuches über Nacht das Anodenpotential anfänglich etwas höher als einige Zeit später, und die Stromausbeute stieg gleichfalls, wie oben gesagt, etwas an. Man könnte auch zur Annahme hinneigen, daß die Elektrode erst durch den Strom in einen für die Oxydation günstigen Zustand übergeführt und dadurch geeignet wird, schon bei geringeren Potentialen als vorher, die Reaktionen zu betätigen.

Nach dem Erreichen des positivsten Wertes von —1,54 Volt fällt das Potential mit fortschreitender Oxydation der Vanadinlösung regelmäßig, nur wenig schneller als das Eigenpotential der Lösung. Der Abstand beider vergrößert sich allmählich von 0,5 auf 0,7 Volt.

Während dieser Periode ist die Stromausbeute annähernd theoretisch, es wird also der an der Anode elektrolytisch entwickelte Sauerstoff fast vollständig zur Oxydation verbraucht. Nachdem jedoch ca. $^2/_3$ des Vanadins zu Vanadinsäure oxydiert waren, ein Zeitpunkt, der unter Berücksichtigung der nur annähernd theoretischen Ausbeute nach etwa 5 Stunden erreicht ist, tritt eine rasche Abnahme der Stromausbeute ein, welche nahezu unvermittelt von 94,3 auf 56,5 % sinkt.

Entsprechend dieser starken Abnahme der Stromausbeute fällt das Elektrodenpotential auf den tiefen Wert von —2,14 Volt, von dem aus nur mehr eine Abnahme auf —2,2 Volt stattfindet, bei welchem Punkte die Stromausbeute null wird. Dieser Wert von —2,2 Volt entspricht angenähert dem bis zu — 2,4 Volt gefundenen Anodenpotentiale einer blanken Pt—Anode in verd. H_2SO_4.

Das Verhalten des Eigenpotentiales ist sehr verschieden von dem des Anodenpotentiales, es fällt nur ganz allmählich nahezu linear und weist schließlich den Wert — 1,2 Volt auf, der also etwa um ein Volt positiver ist, als das in diesem Punkte bestehende Anodenpotential.

Während der Oxydation der 4wertigen Vanadinlösung zu Vanadinsäure tritt eine Farbänderung von blau über grün nach gelb ein.

Reduktionsversuch.

Die so erhaltene 5wertige Vanadinsäurelösung wurde nun der elektrolytischen Reduktion unterworfen, zu welchem Zwecke die Stromrichtung umgekehrt, die große Pt—Elektrode also mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden wurde.

Die Stromstärke betrug auch hier 0,5 Amp., entsprechend 1 Amp. Stromdichte. Während des Stromdurchganges wurden folgende Messungen gemacht:

Elektrolysendauer i. Std. u. Min.		Kathodenpotential	Eigenpotential	Stromausbeute	Bemerkungen.
	0		—1,22		
	15	—0,77	—1,16	100 %	
	45	—0,92	—1,14	„	
1	45	—0,83	—1,12	99,2 %	
2	05	—0,87	—1,10	98,3 %	
„	40	—0,79	—1,08	„ „	
„	55	—0,75	—1,06	97,6 %	
3	35	—0,61	—1,06	98,5 %	Unterbrechg. bis z. nächst. Tag.
4	05	+0,53	—1,04	65 %	Diaphragma
„	45	+0,65	—1,01	55,1 %	hellblau
5	20	+0,63	—0,67		
6	10	+0,61	—0,49	51 %	Unterbrechg. bis z. nächst. Tag.

6	25	+0,21	—0,42	53,5 %	
„	50	+0,40	—0,46		
7	25	+0,41	—0,41	64,8 %	blaugrün
				Unterbrechg. bis z. nächst. Tag.	
8	35	+0,39	—0,43	58,6 %	dunkelblaugrün
9	15	+0,37	—0,39	73,7 %	
„	55	+0,37	—0,39	88,2 %	grün
10	55	+0,39	—0,37	86,7 %	
				Unterbrechg. bis z. nächst. Tag.	
11	30	+0,35	—0,37	83,3 %	
„	55	+0,39	—0,19	93,3 %	
12	20	+0,41	+0,21	92,3 %	
„	40	+0,49	+0,23		
13	40	+0,49	+0,25	93,3 %	
				Unterbrechg. bis z. nächst. Tag.	
14	20	+0,43	+0,29	93,2 %	Nach violett
16	00	+0,49		75,9 %	
„	20	+0,51		61,9 %	violett
„	50	+0,55	+0,33	46,8 %	
				Unterbrechg. bis z. nächst. Tag.	
17	20	+0,57	+0,33	33,3 %	
19	05	+0,59	+0,35	13,0 %	
22	05	+0,59	+0,35	11,7 %	
			+0,31	nach längerem Warten.	

Das Potential der Vanadinsäurelösung, das in guter Uebereinstimmung mit dem von Jakob zu — 1,17 V. gefundenen Werte — 1,22 V. beträgt, steigt mit Abnahme der 5wertigen und Zunahme der 4wertigen Vanadinionen stetig, bis es in der 6. Stunde durch einen Sprung von —0,99 auf —0,49 V. anzeigt, daß während dieses Zeitraumes die 4wertige Stufe überschritten worden ist. Von diesem Punkte an tritt wieder ein allmähliches, stetiges Steigen des Lösungspotentiales ein. In der 11. Stunde läßt sich ein abermaliger Sprung und zwar von —0,19 auf +0,21 V. konstatieren, welcher das

Ueberschreiten der 3wertigen Vd-Stufe andeutet. Mit Zunahme der 2wertigen Vd-Ionen steigt das Potential allmählich weiter und erreicht schließlich mit +0,35 V. seinen höchsten Stand, der sich jedoch nach längerem Warten wieder auf +0,31 V. erniedrigt. Dieser Wert stellt also das Eigenpotential der Vanadosulfatlösung gegenüber einer Wasserstoff-Elektrode dar. Der höhere Wert von +0,35V., der bald nach Stromunterbrechung an der Elektrode gemessen wurde, erklärt sich durch die infolge der vorher stattgefundenen Wasserstoff-Entwicklung zu hohe Wasserstoff-Beladung der Kathode. Bei noch längerem Stehenlassen nimmt das Lösungspotential noch weiter ab, auf +0,29V., da nun eine geringe Oxydation der 2 wertigen Vd-Ionen infolge Diffusion von Sauerstoff aus dem Anodenraum erfolgt. Auch bemerkt man während des Belassens der Vanadosulfatlösung in Berührung mit dem Platinblech Entwicklung von Wasserstoff, die infolge der nur geringen Überspannung des Platins eintritt und ebenfalls zur Oxydation der 2 zur 3wertigen Stufe und damit zum Sinken des Lösungspotentiales beiträgt. Stellt man die Lösungspotentiale, welche bei der Reduktion der 5 zur 2-wertigen Oxydationsstufe des Vanadins gemessen wurden, in einem Kurvenbild dar, so erhält man eine doppelte, ganz in Uebereinstimmung mit der Nernst-Peters'schen Formel bilogarithmische Kurve.

Nach Stromschluß fällt das Kathodenpotential in der 1. Stunde von —0,77 auf —0,92 Volt, während die Stromausbeute von Anfang an theoretischen Wert zeigt. Dieses Verhalten des Kathodenpotentiales ist auf den Einfluß der zu Beginn der Elektrolyse noch niederen und allmählich steigenden Temperatur zurückzuführen. Nach dem tiefsten Stand von —0,92 Volt steigt das Kathodenpotential stetig an und zeigt durch seinen geringen, allmählich sich von 0,2 auf 0,6 Volt vergrößernden

Abstand vom Lösungspotential, sowie durch die nur wenig unter den theoretischen Wert sinkende Stromausbeute an, daß der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff von der Vanadinsäure mit großer Geschwindigkeit fast vollständig oxydiert wird.

Nach einer Elektrolysendauer von 4 Stunden tritt nach Stromunterbrechung über Nacht ein auffallender Sturz der Stromausbeute ein, sowie ein kräftiger Anstieg des Kathodenpotentiales um 1,1 Volt. Dieses merkwürdige Verhalten der Stromausbeute und des Kathodenpotentiales läßt sich nicht ohne weiteres erklären. Wie aber von anderer Seite im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche zeigen, scheidet sich bei diesen Potentialen an der Kathode ein dünner Ueberzug aus, der, wie ein Diaphragma wirkend, die Reduktion des Vanadins außerordentlich erschwert und daher zu sehr starker Potentialsteigerung führen muß. Mit fortschreitender Reduktion zur 3wertigen Stufe löst sich dieses Diaphragma immer mehr auf, da anscheinend die betreffenden Ionen, die es erzeugt hatten, durch die Reduktion allmählich verbraucht werden. Ueber die Natur des Diaphragmas kann hier nichts näheres ausgesagt werden. Die Untersuchungen in dieser Richtung werden von anderer Seite fortgesetzt.

Entsprechend dem Verschwinden des die Reduktion hemmenden Ueberzuges an der Pt—Elektrode steigt die Stromausbeute wieder, und der Abstand des Kathodenpotentiales vom Eigenpotential verringert sich von 1,5 auf 0,6 Volt. Während der ganzen Reduktion des 4wertigen zum 3wertigen Vanadins erreicht aber die Stromausbeute niemals einen höheren Wert als 88 %, es scheint also, als ob das oben erwähnte Diaphragma der 4wertigen Stufe angehört. Mit dem Verschwinden der 4wertigen und Auftreten von 2wertigen Vanadinionen vergrößert sich die Stromausbeute anfänglich auf

annähernd 94 %, sie fällt aber mit der Konzentrationsvermehrung der 2wertigen Ionen, wie nicht anders zu erwarten, wieder rasch ab. In diesem letzten Anteil ist die Differenz des Kathoden- und des Eigenpotentiales nicht groß. Das Kathodenpotential erreicht am Schluß den konstanten Wert von + 0,59 Volt, bei welchem sich mit etwa 1 Amp. Stromdichte an einer blanken Pt-Elektrode in verd. Schwefelsäure elektrolytisch Wasserstoff entwickeln läßt.

Nach der vollständigen Durchführung des Reduktionsprozeßes unterwarf ich die erhaltene Lösung des 2wertigen Vanadins einer Analyse, um den Reduktionsgrad der Lösung festzustellen.

Das Prinzip der Analyse ist kurz folgendes: Es wird zuerst die zur Oxydation der elektrolytisch reduzierten zweiwertigen Vanadinlösung zu Vanadinsäure verbrauchte Menge Kaliumpermanganat bestimmt, hierauf die bei dieser Titration erhaltene Vanadinsäurelösung mit Schwefedioxyd zur 4 wertigen Stufe reduziert und abermals mit Kaliumpermanganat titriert. Aus dem Verhältnis der beiden Werte läßt sich dann die Reduktionsstufe des Vanadins ohne weiteres berechnen, da beide Bestimmungen in derselben Lösung vorgenommen werden.

Um die Veränderung der äusserst oxydablen Vanadosulfatlösung zu verhüten, ließ ich den Strom zur Vermeidung von Hereindiffundieren von Sauerstoff und zur Herstellung eines entsprechenden Wasserstoff-Druckes eingeschaltet und entnahm den zur Titration nötigen Anteil aus dem Elektrolyten, indem ich durch den in dem Glascylinder herrschenden Wasserstoff-Druck die zu analysierende Quantität der Vanadosulfatlösung durch das ⌒ Röhrchen in eine an dem mittleren Ansatzrohre angeschlossene, mit Wasserstoff gefüllte Bürette drücken ließ.

Zur Bestimmung verwendete ich 10 ccm der elektrolysierten Lösung, jedoch ist eine genaue Abmessung nicht notwendig, da, wie aus dem über

die Titrationsmethode gesagten hervorgeht, dieselbe Lösung zur Ausführung der beiden Bestimmungen diente. Die so erhaltene Vanadosulfatlösung wurde mit der 6fachen Menge ausgekochten Wassers verdünnt und mit Kaliumpermanganat in einer Wasserstoff-Atmosphäre titriert. Hierauf fügte ich zu der Titrationsflüssigkeit nach Manasse [1]) Schwefeldioxyd hinzu, um die Reduktion der Vanadinsäure zur 4wertigen Stufe zu bewerkstelligen, kochte den Ueberschuss des Schwefeldioxyds im Kohlendioxyd-Strome weg und titrierte abermals mit Kaliumpermanganat. Der Endpunkt der Titration wurde dadurch angezeigt, daß die rein gelbe Vanadinsäurelösung einen rötlichen Stich annahm, welcher mindestens 2 Minuten lang anhalten mußte. Es wurden verbraucht:

1) zur Oxydation des Vanadosulfates
= 93,5 ccm ca $^{n}/_{10}$ $KMnO_4$—Lösung
2) zur Oxydation des Vanadylsulfates
= 32,41 ccm ca $^{n}/_{10}$ $KMnO_4$—Lösung.

Die hiebei in Betracht kommenden Gleichungen lauten:

1) $5V_2O_2 + 6\ KMnO_4 + 9\ H_2SO_4 = 5V_2O_5 + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 9H_2O$
$V_2O_2 + 3\ O = V_2O_5$

2) $5V_2O_4 + 2KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = 5V_2O_5 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$
$V_2O_4 + O = V_2O_5$

Es sind also im ersten Falle 3 Sauerstoff, im zweiten 1 Sauerstoff für die Oxydation zur Vanadinsäure nötig; infolgedessen müssen die verbrauchten Mengen Kaliumpermanganat Verhältnis 3 : 1 stehen.

Es entsprechen sich daher:

1) 3 . 32,41 = 97,23 ccm und
2) 93,5 ccm.

Daraus ergiebt sich, daß $\frac{93,5 \cdot 100}{97,23} = 96,2\ \%$ des Vanadins als 2wertige Ionen vorhanden sind.

1) Ann. 240; 58.

Das Resultat dieser Titration ist ein Beweis dafür, daß man am blanken Platin die Reduktion der 3 zur 4wertigen Vd-Stufe praktisch durchführen kann.

Zum Schluß möge noch kurz auf die bei der Reduktion der 5 zur 2wertigen Vanadinstufe beobachteten Farbenübergänge hingewiesen werden. Umgekehrt, wie bei der Oxydation, verlief bei der Reduktion der Übergang von gelb durch grün nach blau. Nach Überschreiten der 4wertigen Stufe ging das reine Blau durch grünlich blau über blaugrün und dunkelgrünblau mit Erreichen der 3wertigen Stufe in schön dunkelgrün über. Bei weiterer Reduktion wurde der Elektrolyt tief dunkelgrün und färbte sich schließlich mit Verschwinden der 3wertigen Ionen und alleiniger Anwesenheit der 2wertigen Stufe rein violett.

Reduktionsversuch mit Aenderung der Stromdichte.

Um schließlich den Einfluß der Stromdichte auf die Ausbeute und das Kathodenpotential bei der Reduktion der Vanadinverbindungen unter Verwendung einer blanken Pt – Elektrode kennen zu lernen, wurde eine, wie beim ersten Versuche hergestellte, $^2/_5$ atomare Vanadylsulfatlösung der Reduktion unterworfen, und zwar wurde dieser Versuch wie auch aus der Tabelle ersichtlich ist, so durchgeführt, daß die periodisch aufeinanderfolgenden Stromdichteänderungen in ein und derselben Lösung vorgenommen wurden, sodaß einer jeden folgenden Periode eine weiterreduzierte Vanadinlösung entspricht.

Stromdichte in Amp.	Elektrolysendauer in St. u. M.	Ausbeute	Kathodenpotential	Eigenpotential
	0			— 0,67
0,5	21	13,4 %	+ 0,45	— 0,28

1		34	53,6 %	+ 0,50	— 0,37
1,5		41	73,2	+ 0.50	— 0,37
2		47	80,1	+ 0,52	— 0,37
2,5		52	81,7	+ 0,52	— 0,37
3		56	80,7	+ 0,52	— 0,39
4		59	81,5	+ 0,60	— 0,39
5	1	01	79,2	+ 0,62	— 0,39
1	1	13	87,9	+ 0,42	— 0,39
2	„	18	89,6	+ 0,50	— 0,37
3	„	23	88,4	+ 0,54	— 0,37
4	„	27	86,4	+ 0,56	— 0,37
5	„	29	83,2	+ 0,58	— 0,37
6	„	30	81,0	+ 0,60	— 0,37
10	„	31	69,4	+ 0,66	— 0,37
1	1	43	93,5	+ 0,39	— 0,37
2	„	50	93,7	+ 0,45	— 0,35
3	„	54	92,0	+ 0,50	— 0,35
4	„	57	88,4	+ 0,50	— 0,35
5	„	59	84,5	+ 0,58	— 0,35
1	2	13	96,0	+ 0,41	— 0,30
1,5	„	22	95,3	+ 0,42	— 0,28
2	„	29	94,8	+ 0,44	— 0,21
2,5	„	35	96,6	+ 0,45	— 0,06
3	„	37	94,0	+ 0,49	— 0,19

Nach Einschalten des Stromes steigt die Ausbeute mit den von 0,5 auf 4 Amp. gesteigerten Stromdichte von geringen Werten bei 2 Amp. auf ca. 80 % und behält diese Höhe bis 4 Amp. Stromdichte bei. Dementsprechend zeigt das Kathodenpotential einen Anstieg von + 0,45 bei 0,5 Amp. auf + 0,60 bei 4 Amp. Bei den dazwischen liegenden Stromdichten von 1 bis 3 Amp. ist das Kathodenpotential bei + 0,50 bis + 0,52 Volt. ziemlich konstant. Erst bei der auf 5 Amp. gesteigerten Stromdichte sinkt die Ausbeute um einen kleinen

Betrag, womit ein kleiner Anstieg des Kathodenpotentiales auf +0,62 Volt. verbunden ist.

Bei Wiederholung dieser Stromdichteänderungen in der nun schon teilweise reduzierten Vanadylsulfatlösung ist die Stromausbeute gegenüber den ersten Versuchen wesentlich gebessert und zwar beträgt dieselbe zwischen 1 und 4 Amp. etwa 88 %. Die entsprechenden Kathodenpotentiale liegen, allmählich ansteigend, zwischen +0,42 und +0,56 Volt. Sogar die Stromdichten von 5 und 6 Amp. ergeben noch gute, wenn auch etwas geringere Ausbeuten, sowie nur wenig erhöhte Kathodenpotentiale. Erst die sehr hohe Stromdichte von 10 Amp. bewirkt eine wesentlich schlechtere Ausbeute und ein höheres, bei +0,66 Volt. liegendes Kathodenpotential.

Die nochmals von 1 bis 5 Amp. variierte Stromdichte ergiebt noch bessere, fast theoretische Ausbeuten, das Kathodenpotential zeigt im wesentlichen das bei den vorigen Versuchen beschriebene Verhalten, nur liegen die einzelnen Werte trotz der vorgeschrittenen Reduktion der Lösung etwas tiefer.

Die letzte Versuchsreihe, die sich von 1 bis 3 Amp. erstreckt, ergiebt eine Ausbeute von durchweg ca. 95 %, das Kathodenpotential ist wieder mit höherer Stromdichte etwas höher. Bei dieser Reihe betrug die Temperatur des Elektrolyten, der sich infolge des Stromdurchganges etwas erwärmt hat, 26° Celsius.

Zum Vergleich wurde an diese Versuche noch eine Reihe mit auf 45° C. erhöhter Temperatur angeschlossen, die keinen wesentlichen Unterschied von dem Verlauf der vorigen Versuche erkennen ließ und daher auch in der Tabelle weggelassen wurde.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse scheint die Stromdichte von 2 Amp. am günstigsten zu liegen, da dieselbe eine gute Stromausbeute und

ein verhältnismässig niederes Kathodenpotential zeigt.

Reduktionsversuche am Blei.

Die Bleikathode, welche zu diesem Zwecke diente, bestand aus einem Bleiblech von 50 cm² wirksamer Oberfläche. Als Elektrolyt wurde eine Vanadylsulfatlösung der gleichen Zusammensetzung, wie bei den Versuchen mit Platin, angewandt, doch begann ich hier sofort mit der Reduktion.

Zuerst wurde, wie beim Platin, ein Versuch mit 1 Amp. Stromdichte durchgeführt und dabei die folgenden Messungen erhalten:

Elektrolysendauer in Std. u. Min.		Kathodenpotential	Eigenpotential	Ausbeute	Bemerkung.
	20	+ 0,30		96,8 %	blau
2	20	+ 0,32		94,6	grün
7	20	+ 0,33		96,4	
9	00	+ 0,39		96,4	
„	20	+ 0,45	+ 0,31	94,1	
10	00	+ 0,49	+ 0,31	88,5	
„	40	+ 0,55	+ 0,33	69,9	
11	20	+ 0,59	+ 0,33	57,4	
12	00	+ 0,59	+ 0,35	39,9	
13	00	+ 0,59	+ 0,37	14,1	
„	40	+ 0,59	+ 0,39	6,7	
15	00	+ 0,59	+ 0,39	0	

Da das Bleipotential während des Überganges der 4 zur 3 wertigen Vanadinstufe über dem der Vanadinlösung liegt, d. h. das Blei reduzierend auf die 4 wertigen Vanadinionen einwirkt und sich dabei zu Bleisulfat umsetzt, so kann das Eigenpotential der Lösung bis zum Ueberschreiten der 3 wertigen Vanadinstufe nicht gemessen werden. Erst, wenn bei diesem Punkte das Eigenpotential der Va-

nadinlösung dasjenige des met. Bleis erreicht, bezw. bei weiterer Reduktion überschreitet, wird es möglich, das Lösungspotential des Vanadins an der Bleielektrode zu bestimmen. Es hat mit anderen Worten die reduzierende Wirkung des Bleies aufgehört; die kleine Konzentration an Pb-Ionen, die der gelösten Menge Bleisulfat entspricht, scheidet sich von da an wieder als met. Blei an der Kathode ab, der gemessene Wert entspricht dem Vanadinpotential der Lösung. Daher stimmt das erste Potential von + 0,31 Volt, das nach Überschreiten der 3wertigen Vd.-Stufe gemessen wurde, fast genau mit dem Eigenpotential des met. Bleies in verd. Schwefelsäure überein. Mit fortschreitender Reduktion der 3 zur 2wertigen Vd.-Stufe steigt das Eigenpotential der Lösung nur noch um einen kleinen Betrag auf den konstanten Wert von + 0,39 Volt. Dieses Potential der Vanadosulfatlösung liegt infolge der größeren Überspannung des Bleies um 0,08 V. höher als das am blanken Platin gefundene. Aus demselben Grunde bleibt auch die Vanadosulfatlösung in Berührung mit der Bleielektrode unter Luftabschluß längere Zeit unverändert auf demselben Potential.

Das bis zu dem in der 9. Stunde eintretenden Ueberschreiten der 3 wertigen Vd-Stufe gemessene Kathodenpotential zeigt abgesehen von dem zu Anfang der Elektrolyse etwas höheren Werte von + 0,30 V., der sich, ähnlich wie bei analogen Erscheinungen am Platin, aus einer Art Formierung der Bleikathode erklären lässt, einen allmählich von + 0,22 auf + 0,30 V. ansteigenden Wert. Die Ausbeuten sind in diesem Zeitraum annähernd theoretisch. Diesem Vorgange entsprechen jedoch die oben gemessenen Kathodenpotentiale keineswegs. Sie liegen vielmehr bei dem viel höherem Potentiale des Bleies. Daher erhielt ich auch nach Ausschalten des Stromes anfänglich stets das Bleipotential,

das dann infolge der unbedingt erfolgenden reduzierenden Wirkung des Bleies auf die Vanadinlösung sinkt, indem es sich allmählich dem Potential der letzteren nähert.

Mit Überschreiten der 3 wertigen Stufe in der 9. Stunde bleibt die Ausbeute noch etwa eine Stunde lang auf obiger Höhe und sinkt dann im Verlauf von etwa 5 $^1/_2$ Stunden schließlich bis auf Null. Das Kathodenpotential steigt jedoch sofort nach Verschwinden der 4 wertigen Vanadinionen in der 10. Stunde, in der, wie eben beschriebenen, die Ausbeuten angenähert theoretisch bleiben, von + 0,33 auf + 0,39 V.. Von da an paßt es sich wieder den Ausbeuten an und steigt stetig in 2 Stunden auf den konstanten Wert von + 0,59 Volt, der dem Drucke des frei sich an einer Pb – Kathode in verd. Schwefelsäure bei 1 Amp. Stromdichte entwickelnden Wasserstoff entspricht und dieselbe Höhe hat, wie das am Platin gefundene Potential.

Das Andauern der guten Stromausbeuten über den Anstieg des Kathodenpotentiales hinaus, ist daraus zu erklären, daß ein Teil des verbrauchten Wasserstoffs zur Reduktion der in der Lösung befindlichen Pb-Ionen dient, und erst mit völligem Verschwinden derselben die Ausbeute gemäß dem steigenden Kathodenpotential sinkt.

Reduktionsversuche mit Aenderung der Stromdichte.

Um auch beim Blei den Einfluß der Stromdichte auf die Ausbeute und das Kathodenpotential kennen zu lernen, reduzierte ich in derselben Weise, wie beim Platin, eine $^2/_5$ atomare Vanadylsulfatlösung mit periodisch wiederholten Aenderungen der Stromdichte von 1 — 5, zuletzt bis 7 Amp. und fortlaufender Reduktion der Vanadinlösung.

Infolge der hohen Überspannung des Bleies und auch wegen der direkten chemischen Wirkung des Bleies auf die Vanadinlösung und den deshalb weit energischeren Reduktionswirkungen des Bleies gegenüber denen des Platin, muß das Stromdichteoptimum bei ersterem viel höher liegen als bei letzterem. Die Versuchsresultate, die in der nachfolgenden Tabelle enthalten sind, bestätigen dies vollkommen.

Stromdichte in Amp.	Kathodenpotential	Ausbeute
1	+0,33	91,3 %
2	+0,33	95,4
3	+0,33	96,7
4	+0,35	97,5
5	+0,37	100
1	+0,30	99,0
2	+0,33	99,1
3	+0,35	99,2
4	+0,37	99,1
5	+0,39	99,1
1	+0,30	98,5
2	+0,32	99,0
3	+0,35	99,0
4	+0,37	99,0
5	+0,41	99,0
1	+0,30	99,5
2	+0,33	99,7
3	+0,33	99,5
4	+0,37	100
5	+0,41	99,8
6	+0,55	98,5
7	+0,64	93,7

Bei den 3 ersten Versuchsreihen bleibt die Ausbeute fast 100 %ig, trotz einer Erhöhung der Stromdichte auf 5 Amp., das Kathodenpotential erhöht

sich nur wenig. Da während der Versuche die Vanadinlösung immer weiter reduziert wird, vergrößert sich dieser Anstieg bei einer Steigerung der Stromdichte von 1 bis 5 Amp. von 0,04 auf 0,11 V..

Die 4. Reihe zeigt bis zur Stromdichte von 5 Amp. dieselben Erscheinungen. Sogar die hohen Stromdichten von 6 und 7 Amp. ergeben noch sehr gute, wenn auch mit steigender Stromdichte etwas fallende Ausbeuten.

Das Kathodenpotential steigt stärker als bei den Dichten bis zu 5 Amp., und zwar von dem bei 5 Amp. gefundenen, verhältnismäßig niederen Wert von + 0,41 Volt auf 0,55 Volt bei 6 Amp. und + 0,64 Volt bei 7 Amp. Stromdichte. Erwähnt sei an dieser Stelle, daß die Reduktion der Vanadinlösung noch nicht bei der 3 wertigen Stufe angelangt war.

Auf Grund der oben angestellten Versuche liegt die geeignetste Stromdichte für die Reduktion der Vanadinlösung an einer Bleikathode bei 5 Amp., somit infolge der spezifischen Wirkungen des Bleies um 3 Amp. höher, als die für Platin angegebene praktischste Stromdichte.

Reduktionsversuche am Kupfer.

Als ein Metall, dessen Ueberspannung zwischen der niedrigen des Platins und der höheren des Bleies liegt, wurde weiterhin unter Belassung der sonstigen Versuchsbedingungen Kupfer als Kathodenmaterial angewandt.

Ähnlich wie Blei, ist auch Kupfer in schwefelsaurer Lösung nur als Kathode verwendbar, da es sich bei anodischer Polarisation auflösen würde. Das Kupferblech, dessen wirksame Oberfläche 50 cm^2 betrug, wurde daher als Kathode zur Reduktion der $^2/_5$ atomaren Vanadylsulfatlösung geschaltet.

Um mit einem einzigen Versuche auszukommen, wurden gleichzeitig die Stromdichten variiert. Die beigefügte Tabelle giebt die Anordnung der Stromdichteänderungen und den Einfluß derselben auf den Verlauf der Reduktion, sowie die meßbaren Lösungspotentiale an.

Stromdichte in Amp.	Elektrolysendauer in Std.u.Min.	Kathodenpotential	Eigenpotential	Ausbeute	t°C.
1	15	+0,04		100 %	20,5°
2	23	+0,06		„	21,5°
3	30	+0,02		„	23,0°
4	45	+0,08		99,6 „	23,5°
5	1 00	+0,08		99,2 „	26,0°
10	„ 03	+0,20		92,5 „	28,5°
1	„ 43	(von —0,10 bis) —0,03		100% über Nacht ausgeschaltet	
1	2 58	(von —0,10 bis) +0,15		99,8 %	17,5 —21°
„	3 13	(von +0,17 bis) +0,19	bei +0,05 V.	H-Entw. 21° 87,9 % grünlich	
1	3 18	(von +0,15 bis) +0,19	+0,17	88,8 %	22°
2	„ 33	+0,23	+0,21	100 „	22,2° blaugrün
1	4 33	+0,23	+0,23	94,8 „	
2	5 33	(von +0,25 bis) +0,27	+0,27	89,5 „	
3	6 43	(von +0,31 bis) +0,35	+0,29	63,0-0 „	27-30°
1		+0,31	+0,29	0 „	
			üb. Nacht auf +0,25		

Bezüglich des Eigenpotentiales gilt das beim Blei Gesagte. Auch hier wirkt das metallische Kup-

fer reduzierend auf das Vanadin ein, wobei es selbst in Lösung gehen muß. Daher stimmt das während dieser Periode gemessene Lösungspotential von —0,29 Volt annähernd mit dem Eigenpotentiale des Kupfers in verd. Schwefelsäure überein. Erst, wenn anfangs der 4. Stunde die Vanadinstufe überschritten ist, und die reduzierende Wirkung des Kupfers auf den Elektrolyten aufgehört hat, entspricht das gemessene Potential von +0,17 Volt dem Eigenpotential der Vanadinlösung. Das konstante Endpotential beträgt +0,29 Volt, ein Wert, der annähernd dem bei Platin gefundenen gleichkommt.

Es folgt daraus, daß die Reduktion nahezu vollständig zur 2wertigen Stufe geführt hat, wie dies auch durch die Analyse festgestellt werden konnte. Bei der in gleicher Weise, wie bei Platin, ausgeführten Titration ergab sich, daß zur ersten Bestimmung 95,3 ccm, zur zweiten 32,09 ccm, ca. $n/_{10}$ Kaliumpermanganat-Lösung verbraucht wurden. Der Gehalt an zweiwertigem Vanadin betrug daher $\frac{100 \cdot 95{,}3}{3 \cdot 32{,}09} = 98{,}99\,\%$.

Die Vanadolösung ist in Berührung mit Kupfer nicht absolut beständig, denn nach etwa 10stündiger Aufbewahrung sinkt das Potential trotz völligen Luftabschlusses auf + 0,25 Volt. Zugleich findet eine sehr schwache Gasentwicklung an dem Kupferblech statt und die ursprünglich violette Farbe schlägt nach grün um.

Das Kathodenpotential zeigt anfänglich trotz steigender Stromdichten keine nennenswerte Aenderungen. Bis zu einer Stromdichte von 5 Amp. steigt es nur von +0,04 auf +0,08 Volt. Erst durch die Erhöhung der Stromdichte auf 10 Amp. wird das Potential stärker positiv und gleichzeitig verringert sich die Ausbeute bis auf 92 %. Dieses Verhalten des Kathodenpotentials, sowie die fast theoretische Ausbeute ist ein Beweis dafür, daß zu Be-

ginn der Reduktion, also bei einer Mischung von 4 und 3wertigen Vanadinionen, das Kupfer rein chemisch auf die ersteren reduzierend wirkt, d. h. in Lösung geht.

Die Hauptarbeit des Stromes besteht also vor Erreichen der Vanadinstufe darin, daß die in Lösung gegangenen Kupferionen stets wieder an der Kathode ausgeschieden werden. Das Kathodenpotential bleibt aus diesem Grunde in der Nähe des Kupferpotentials.

Reduktionsversuche am Quecksilber.

Zum Schluße wurde eine Kathode von Quecksilber, eines Metalles mit sehr hoher Ueberspannung, eingeführt.

Der flüßige Zustand des Quecksilbers erfordert naturgemäß eine kleine Abänderung der Versuchsanordnung. Es wurde eine ca. 1 cm hohe Schicht met. Quecksilbers auf dem Boden des Glascylinders, der einen Durchmesser von 7 cm hat, ausgebreitet.

Die wirksame Fläche des Quecksilbers betrug also $3{,}5^2 = 38{,}5$ ccm. Die Stromzuleitung erfolgte durch einen Platindraht, der an seinem unteren Ende rechtwinklig umgebogen und, um ihn vor der Berührung mit dem Elektrolyten zu schützen, mit einem Glasrohr umgeben war, das in das Quecksilber tauchte. Zur Bestimmung des Kathodenpotentials wurde eine kapillar ausgezogene Röhre eingeführt, die bis dicht an die Quecksilberoberfläche reichte.

Der einzige Nachteil der Quecksilberelektrode den anderen festen Metallen gegenüber, ist der, daß die Erneuerung der Flüssigkeitsschicht an der Quecksilberoberfläche durch Rühren nur sehr unvollständig geschieht.

Um die Reduktion nicht zu lange ausdehnen zu müßen, wurde anstatt der früher angewandten Stromdichte von 1 Amp., eine solche von 2 Amp. gewählt, sodaß mit 0,8 Amp. Stromstärke gearbeitet wurde. Eine elektrolytische Oxydation wurde aus dem bei Kupfer angegebenen Grunde nicht ausgeführt.

Der Versuch wurde begonnen mit einer durch elektrolytische Oxydation an Platin erhaltenen Vanadinsäurelösung. Da diese 5wertige Vanadinlösung ein Potential von —1,2 Volt, das Quecksilber in schwefelsaurer Lösung dagegen ein viel positiveres von —0,69 Volt besitzt, so muß natürlich bei der Berührung von Quecksilber mit Vanadinsäurelösung Bildung von Merkurosulfat eintreten und die Vanadinsäure zum 4wertigen Vanadin reduziert werden. In der Tat entstand nach dem Einfüllen der Vanadinsäurelösung auf die Quecksilberoberfläche eine weiße Schicht von Merkurosulfat, die sich bei schwachem Rühren zusehends vermehrte.

Es findet also der Vorgang statt:

$V_2O_5 + 2\ Hg + H_2SO_4 = V_2O_4 + Hg_2SO_4 + H_2O$

oder $2\ V^{\cdots\cdot} + 2\ Hg = 2\ V^{\cdots\cdot} + 2\ Hg$.

Daher ergibt sich auch als elektromotorische Kraft der aus der Quecksilberkathode in der Vanadinlösung und der Merkurosulfatelektrode gebildeten Kette der Wert = 0 Volt.

Während des ersten Teiles der Reduktion war das Kathodenpotential nicht abzulesen und die Werte fortwährend schwankend. Es erklärt sich dies Verhalten dadurch, daß die Quecksilberoberfläche von dem Merkurosulfat in dicker, schlecht leitender Schicht überdeckt ist. Auch die Ausbeute war nur eine kurze Zeit vollständig, sie sank sehr unerwarteter Weise nach etwa 20 Min. auf nur 62 %, sodaß also ziemlich starke Wasserstoffentwicklung auftrat. Daraus folgt, daß die Depolarisation durch Merkurosulfat bei 2 Amp. Stromdichte nur sehr langsam vor sich geht.

Die Merkurosulfatschicht verschwand infolge der Reduktion zu met. Quecksilber nach und nach, dabei erholte sich die Ausbeute allmählich. Nach dreistündiger Elektrolyse war das Merkurosulfat vollständig verschwunden und die Lösung hatte rein blaue Farbe.

Von dieser Lösung wurde eine Analyse gemacht, um die Oxydationsstufe des Vanadins zu ermitteln. Es wurden etwa 5 ccm der Lösung untersucht. Zur direckten Titration wurden 14,8 cm^3 der ca. $n/_{10}$ Kaliumpermanganatlösung verbraucht, zur Bestimmung des gesamten Vanadins nach vorheriger Reduktion mit schwefliger Säure 14,7 ccm. Es lag also eine reine Vanadylsulfatlösung vor.

Mit dem allmähligen Verschwinden des Merkurosulfats war auch das Kathodenpotential besser zu messen. Auffallend an ihm war jedoch seine Höhe, die an keinem der anderen Metalle beobachtet worden war und sich andauernd in der Nähe der dem frei sich am Quecksilber entwickelnden Wasserstoff zukommenden bewegte. Dies rührt von der starken Wasserstoffentwicklung, die infolge der sehr hohen Stromdichte auftritt, her, sodaß die bei den anderen Metallen erhaltenen Resultate damit nicht ohne weiteres zu vergleichen sind.

Diese Erklärung erfuhr eine Stütze durch die vergleichende Betrachtung des Verhaltens von Ausbeute und Kathodenpotential bei der weiteren Reduktion. Je besser nämlich die Ausbeute wurde, das heißt, je geringer die Wasserstoffentwicklung stattfand, desto mehr sank das Kathodenpotential, und umgekehrt stieg das letztere mit Sinken der Ausbeute. Jedoch erreichte dieselbe im besten Falle nur 95 %, die theoretische Zahl konnte nicht erreicht werden und stets war neben der oberflächlichen Wasserstoffentwicklung ein Emporarbeiten von Gasblasen in der Quecksilberschicht zu beobachten. Auch die eingangs erwähnte, unvollkommene Flüs-

sigkeitserneuerung an der Quecksilberoberfläche trug ihren Teil zur Vermehrung der Wasserstoffentwicklung und damit zur Erhöhung des Kathodenpotentials bei. Ein deshalb nach etwa 11 Stunden unternommener Versuch, durch schnelleres Rühren die Reduktion zu beschleunigen, bestätigte obige Anschauung. Das Kathodenpotential wurde wesentlich tiefer, die Ausbeute besser. Trotzdem konnte das schnellere Rühren nicht praktisch durchgeführt werden, da durch dasselbe die Quecksilberoberfläche zu stark verändert und daher das Potential inkonstant wurde.

Weitere Zahlenangaben sind aus obigen Gründen an dieser Stelle überflüssig, nur möchte ich bemerken, daß das Endpotential der völlig reduzierten Vanadinlösung +0,24 V. betrug. Von dieser tiefvioletten Vanadosulfatlösung wurden sofort nach Beendigung der Reduktion etwa 4 ccm in der üblichen Weise mit ca. $n_{/10}$ Kaliumpermanganatlösung titriert. Aus dem Verhältnis der davon verbrauchten Mengen, die 32,85 resp. 11,04 ccm betrugen, läßt sich ersehen, daß es bei Verwendung einer Quecksilberkathode gelingt, eine vollständige Reduktion der Vanadinlösung zur 2wertigen Stufe durchzuführen.

Wie schon beim Blei beschrieben, wird die vollständig reduzierte Vanadosulfatlösung beim Stehenlassen in Berührung mit Quecksilber unter Luftabschluß nicht zersetzt. Der Grund hierfür ist in der großen Ueberspannung des met. Quecksilbers zu suchen.

Den Einfluß der verschiedenen Metalle auf die Zersetzung der Vanadosulfatlösung unter Bildung der 3wertigen Stufe und Entwicklung von Wasserstoff habe ich noch durch einen besonderen Versuch demonstrieren können, durch den sich der Einfluß der Überspannung, die den verschiedenen Metallen eigentümlich ist, sehr anschaulich ergab.

Bringt man kleine Quantitäten der Vanadosulfatlösung in vier verschiedene Reagensröhrchen und in das erste ein paar Tropfen met. Quecksilber, in die übrigen der Reihe nach Stäbe aus Blei, Kupfer und Platin, so wird am Quecksilber keine Veränderung wahrgenommen, die Vanadosulfatlösung bleibt violett. Am Blei wird eine sehr schwache, am Kupfer eine etwas stärkere und am Platin eine ziemlich heftige Wasserstoffentwicklung beobachtet. Dementsprechend wird die Oxydation der Vanadosulfatlösung zur Vanadinstufe verstärkt, was sich schon an der Farbänderung der Lösung erkennen läßt.

Elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, verwendete Jakob[1]) in seiner Arbeit die Vanadinverbindungen als Wasserstoffüberträger bei der partiellen Reduktion aromatischer Dinitrokörper und zwar mit gutem Erfolge. Denn er erhielt im allgemeinen die Monamine in guten Ausbeuten. Jedoch konstatierte er bei einer Reihe der von ihm untersuchten Körper das Auftreten von Azoxyderivaten in recht beträchtlichen Mengen. Die Entstehung derselben führt er darauf zurück, daß die Reduktion über die Nitroso- und Hydroxylaminstufe verläuft und sich so die Bildung der Azoxykörper nach dem Haber'schen Schema

$$R.NO + R.NHOH = R.\overset{\diagup\ O\ \diagdown}{N} - N.R + H_2O$$

erklären läßt.

Dieses Auftreten von Azoxykörpern beweist, daß es unbedingt die Hydroxylaminstufe sein muß,

1) Doktordissertation. Ueber die partielle elektrolytische Reduktion aromatischer Polynitrokörper bei Gegenwart von Vanadinsalzen. Erlangen 1908.

in der die Tätigkeit der Vanadinsalze einsetzt. Je größer die Geschwindigkeit war, mit der diese Stufe überschritten wurde, desto größere Ausbeuten an Monaminen erhielt Jakob, und desto geringer waren die Ausbeuten an Azoxykörpern.

Es war nun naheliegend, auch Mononitrokörper bei Gegenwart von Vanadinverbindungen der elektrolytischen Reduktion zu unterwerfen, da gerade die Mononitrokörper besonders geeignet erscheinen, das Verhalten der Vanadinverbindungen bei ihrer Rolle als Wasserstoffüberträger kennen zu lernen, führten doch die bisher angestellten, zahlreichen Reduktionsversuche in saurer Lösung zu manigfaltigen Produkten, von denen Azoxy-, Hydrazo-, Benzidin-, Amidophenol- und Amidoderivate die wichtigsten sind.

Zur Untersuchung wählte ich Nitrobenzol, o-, m- und p-Nitrotoluol, m-Nitranilin, p-Nitrophenol, m-Nitrobenzaldehyd, m-Nitrobenzoesäure, m-Nitrobenzolsulfosäure, o-Nitrobenzylanilin und α-Nitronaphtalin.

Wie eingangs erwähnt, wurden zur Vermeidung sekundärer Reaktionen sämtliche Reduktionsversuche mit einer Platinkathode vorgenommen. An Stelle des Platinbleches, das bei den Voruntersuchungen als Elektrode gedient hatte, wurde nun ein Platindrahtnetz angewandt, das eine wirksame Oberfläche von 250 ccm hatte.

Zur genaueren Bestimmung des Eigenpotentiales während des Stromdurchganges wurde die schon früher beschriebene Hilfselektrode eingeführt. An der Apparatur wurde weiter nichts geändert.

Reduktion von Nitrobenzol.

Das Ausgangsmaterial, welches zu diesen Versuchen diente, war durch Fraktionieren des käuf-

lichen Nitrobenzols möglichst rein hergestellt worden, und zwar benützte ich nur die von 203 bis 206° C. übergehende Fraktion.

a) in wässerig schwefelsaurer Lösung.

Als erster Versuch mit Nitrobenzol wurde eine Reduktion in wässerig schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Es wurden 20 gr Nitrobenzol mit einer Vanadylsulfatlösung versetzt, die aus 12 gr Vanadinpentoxyd und 10 ccm Schwefelsäure (1,8) bereitet war. Das Gesamtvolumen betrug 300 ccm, der Prozentgehalt an Vanadin entsprach also $^2/_5$ Grammatomen in 1000 ccm. Das Nitrobenzol wurde in der Lösung durch kräftiges Rühren sehr fein verteilt.

Der Versuch wurde mit einer Stromstärke von 2 Amp. ausgeführt. Es sind dann zur Reduktion der Nitro- zur Amido-Gruppe theoretisch 13 Stunden Elektrolysendauer nötig. Die nachfolgende Tabelle enthält die während der Reduktion ausgeführten Messungen.

Elektrolysendauer in Std. u. Min.	Anodenpotential	Eigenpotential	Stromausbeute	Bemerkungen
0		—0,67		
5	+0,38		96,2 %	tiefgrünblau
25	+0,42	– 0,59		
30	+0,30		97,8 %	
55	+0,36	—0,61	97,2 %	Trübung, die allmählich immer stärker wird.
2 00	+0,40	—0,61	„ %	feiner, dunkler Körper.
3 10	+0,46	—0,63	95,5 %	
„ 55	+0,52			
4 05	+0,54	—0,63		
„ 40	+0,56	—0,63	92,3 %	Unterbrechg. über Nacht

4	41	+0,77	—0,63	48,7 %	
5	05	+0,83		58,3 %	
„	30	+0,77	—0,61		
„	40	+0,67			
„	50	+0,71		72,8 %	
6	50	+0,79		66,8 %	immer dunkler
7	25	+0,85	—0,63	56,7 %	
8	20	+0,93		34,3 %	
„	50	+0,99		34,4 %	
9	50	+0,85	—0,47		
11	10	+0,79		33,2 %	
„	45	+0,75	—0,43		

Das Eigenpotential der Lösung blieb in den ersten 8 Stunden ziemlich konstant zwischen —0,63 und —0,59 Volt. Erst gegen Ende des Versuches steigt es auf —0,47 und weiterhin nach 12stündigem Stromdurchgange auf —0,43 Volt. In diesem Punkte wurde der Versuch unterbrochen.

Das an der Kathode auftretende Potential stellt sich auffallender Weise auf einen ziemlich hohen Wert ein, es beträgt anfänglich +0,3 bis +0,5 Volt und erhöht sich sogar nach 9 Stunden auf +0,99 Volt. Bei Schluß der Reduktion beträgt es nur mehr +0,75 Volt. Die Stromausbeute ist bei dem niederen Kathodenpotential fast 100 %, sinkt in der 4. Stunde ein wenig und erreicht schliesslich den Wert von 30 %. Hier wurde ausgeschaltet, da das Ansteigen des Lösungspotentiales anzeigt, daß nur mehr die Vanadinlösung weiter reduziert wird.

Die ursprünglich blaue Farbe des Elektrolyten war über grün nach rotviolett umgeschlagen.

Von der 2. Stunde an war ein anscheinend krystallinischer Körper ausgefallen, dessen Menge immer größer wurde. Umgekehrt verschwand allmählich das suspendierte Nitrobenzol. Die große Höhe des Kathodenpotentials und die damit verbundenen, verhältnismäßig schlechten Ausbeuten lassen sich dadurch erklären, daß der ausfallende

Niederschlag auch die Elektrode bedeckt und so, als Diaphragma wirkend, die Reduktion ziemlich stark beeinträchtigt. Mit der durch den Strom hervorgerufenen Temperaturerhöhung wurde die Reaktion befördert, wie sich aus den Ausbeuten und den niedriger werdenden Kathodenpotentialen ersehen läßt.

Der Elektrolyt wurde nach beendigter Elektrolyse in folgender Weise verarbeitet: Zuerst wurde der in der Lösung enthaltene Niederschlag abfiltriert. Dieser besaß eine grünschwarze Farbe, die allmählich dunkler wurde. Er wog nach sorgfältigem Auswaschen mit verd. Schwefelsäure und Abpressen auf einem Tonteller ca. 10 gr.

Aus dem sauren, rotvioletten Filtrat ließen sich bei der Wasserdampfdestillation geringe Anteile unverbrauchten Nitrobenzols übertreiben, ihre Menge wurde nicht bestimmt.

Die Lösung wurde hierauf alkalisch gemacht und abermals einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Es destillierte ein helles Öl über, das, mit Äther extrahiert, nach dem Abdampfen der mit Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösung in einer Menge von 4,5 gr zurückblieb. Das Öl ist, wie seine Eigenschaften, sowie die Chlorkalkreaktion unzweifelhaft ersehen lassen, Anilin. Die Ausbeute an diesem Körper betrug also nur 30 %.

Der größte Teil der Reaktion verläuft demnach in anderem Sinne. Wie aus den charakteristischen Reaktionen des bei der Filtration zurückgebliebenen grünen Körpers geschlossen werden muß, liegt hier ein emeraldinartiger Körper vor, welcher auch durch Oxydation von Anilin erhalten werden kann.

Ein solches Produkt hat schon Nover [1]), allerdings nur in sehr kleiner Menge erhalten, als er Nitrobenzol in einer Lösung von H_2SiF_6 von 1,3 spez. Gewicht oder in 50%iger $NaHSO_4$-Lösung mit einem Nickeldrahtnetz als Kathode reduzierte.

1) Ber. 40 S. 288.

Der von mir gewonnene Körper zeigte die folgenden Reaktionen. Er löste sich weder in Säuren noch in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln, auch nicht in der Hitze, in merklicher Menge, sondern blieb größtenteils als schöner, dunkelgrünschwarzer, amorpher Körper ungelöst zurück.

Der wässerige Auszug hatte schwach violette, die Auszüge mit organischen Lösungsmitteln gelbliche Farbe. Der ätherische Auszug wurde allmählich dunklergelb, der aus Aceton und Benzol nahm einen rötlichen Ton an. Die so gewonnenen Lösungen hinterließen sämtlich beim Eindunsten ein gelbliches, stark nach Nitrobenzol riechendes Öl.

Auf Grund dieser Lösungsversuche wurde das grüne Produkt sorgfältig mit Äther behandelt und hierauf mit Aceton, in welch letzterem noch Spuren mit schwach violettem Schimmer in Lösung gingen. Die rötlichgelbe, ätherische Lösung hinterließ beim Abdampfen ein eigentümlich nach Nitrobenzol riechendes Öl, das, mit Schwefelsäure und Äther versetzt, eine rotviolette, schwefelsaure Lösung und einen gelbroten, ätherischen Auszug ergab, der beim Verdunsten des Äthers im Vakuum einen dunkelrotvioletten, öligen Rückstand hinterließ. Der so gereinigte, dunkelgrünschwarze Körper zeigte bei 300° noch keine Veränderung.

In konz. Schwefelsäure löste er sich mit rotbraunvioletter Farbe auf. Gießt man diese Lösung in Wasser, so scheiden sich allmählich schön grüne, amorphe Flocken ab. Diese Reaktion deutet auf Emeraldin hin, da nach Nover für Anilinschwarz, das fast die gleiche Reaktion giebt, die Farbe der konz. schwefelsauren Lösung blauviolett sein müßte. Nach Nover ist die Base des Emeraldins schön blau und in organischen Solventien wenig löslich. Auch diese Eigenschaften konnte ich für meinen Körper nachweisen. Denn mit Ammoniak und Alkohol behandelt, entstand eine tiefblaue Färbung

der Lösung, der größte Teil des Körpers blieb aber ungelöst. Nur bei lange fortgesetzter Behandlung des jeweils hinterbleibenden Rückstandes mit alkoholischem Ammoniak gelang es mir, den Körper bis auf einen unbedeutenden schwarzen Rückstand in Lösung zu bringen. Aus dieser tiefblauen Lösung ergab sich beim Konzentrieren ein tiefdunkler, grünlich schwarzer, amorpher Rückstand.

Beim Zusatz von Salzsäure und Schwefelsäure färbt sich die blaue ammoniakalische Lösung grün, sodaß, wie es auch Nover[1]) angiebt, erstere Farbe der freien Base, letztere ihren Salzen zugeschrieben werden muß. Mit Salpetersäure erhielt ich eine gelbe Lösung.

Der Körper zeigt also die wesentlichsten, von Nover als charakteristisch für Emeraldin angegebenen Reaktionen.

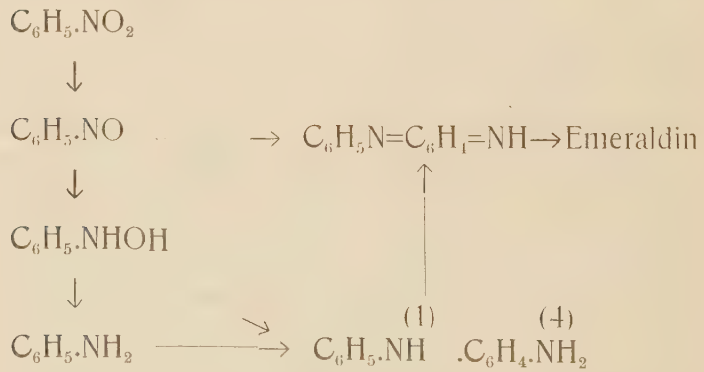
Zwecks Reinigung des Körpers versuchte ich auch noch die Ueberführung des Körpers in seine Leukobase, die in Säuren leichter löslich ist. Die Reduktion lies sich mit Zink-Staub und Salzsäure nur langsam, schneller mit Zink-Staub und Eisessig bewerkstelligen. Nach dem Abfiltrieren besass die Lösung eine rotbraune Farbe, welche bei längerem Stehenlassen an der Luft unter Abscheidung grüner Flocken verschwand. Diese zeigten die charakteristische Blaufärbung mit alkoholischem Ammoniak, waren also identisch mit dem ursprünglichen Körper. Durch geringe Mengen von Bleisuperoxyd liess sich die Oxydation stark beschleunigen, wobei das gleiche Produkt erhalten wurde. Seine Menge war jedoch so klein, dass eine Verarbeitung in dieser Weise nicht möglich war.

Durch Behandlung mit schwach salzsaurem Alkohol ging der ursprüngliche Körper unter Hinterlassung eines minimalen tiefdunkelgrünen Rückstandes mit derselben Farbe in Lösung. Nach Ver-

1) Ber. 40. 288

dunsten des Alkohols hinterblieb ein dunkler Körper mit schwach gelblichem Schimmer, der die Blaufärbung mit alkoholischem Ammoniak nicht mehr gab, also eine tiefgreifende Zersetzung erlitten hatte.

Da also keiner der Umkrystallisationsversuche einwandfrei zu einem einheitlichen Produkte führte, konnte keiner der erhaltenen Körper der Analyse unterworfen werden. Jedoch zeigt die Uebereinstimmung der ausgeführten Reaktionen mit den von Nover[1]) und Willstätter[2]) für Emeraldin beschriebenen ohne Frage, dass in dem grünen Körper Emeraldin vorliegt. Nach Nover entsteht dasselbe aus p-Amidodiphenylamin, das sich seinerseits aus Phenylhydroxylamin und Anilin bildet, und unter dem Einfluss des Nitrosobenzols zu Phenylchinondiimid oxydiert wird, das dann durch Polymerisation in Emeraldin übergeht. Diesen Vorgang zeigt Nover anschaulich an Hand des erweiterten Haber'schen Schemas:



In einem weiteren, dem eben beschriebenen ähnlichen Versuche wurde die Reduktion schon nach einem Drittel der theoretischen Zeit unterbrochen. Die von dem auch hier schon entstandenen Emeraldin abfiltrierte Lösung wurde sofort der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei zuerst schön grün

1) Ber. 40. 288.
2) Ber. 40. 2665.

gefärbte Oeltröpfchen übergingen, die der Farbe nach Nitrosobenzol vorstellten. In dem letzten Teile der Destillation schieden sich im Kühler sowohl, wie im Destillate, weisslich gelbe Kryställchen in geringer Menge ab, die sich allmählich rot färbten. Der Schmelzpunkt der letzteren betrug 68°, sie sind also Azobenzol und aus dem beim Destillieren übergehenden Phenylhydroxylamin durch Oxydation entstanden. Der Rückstand dieser Wasserdampfdestillation wurde alkalisch gemacht und abermals mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Kondensat liess sich mit Aether eine kleine Menge eines gelblichen, eigentümlich riechenden Oeles isolieren, das in wässeriger Lösung mit Chlorkalklösung keine Färbung ergab, also kein Anilin sein kann. Seine geringe Menge verbot jedoch eine weitere Untersuchung.

Dieser Versuch ist wegen der erhaltenen Zwischenprodukte interessant und ein weiterer Beweis für die Richtigkeit des Haber'schen Schemas.

b) in alkoholisch schwefelsaurer Lösung.

Um die Löslichkeit des Nitrobenzols zu erhöhen, und dadurch dasselbe der Reduktion besser zugänglich zu machen, wurde nun bei einem weiteren Reduktionsversuch Alkohol zur schwefelsauren Lösung zugesetzt.

Zur Ausführung dieser Reduktion wurden zu 20 gr. Nitrobenzol 150 ccm Alkohol (96%) und die aus 12 gr Vanadinpentoxyd und 20 ccm konz. Schwefelsäure bereitete Vanadylsulfatlösung zugegeben und das Gesamtvolumen durch Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 300 ccm gebracht. Die sonstigen Versuchsbedingungen waren dieselben, wie bei der vorhergehenden Reduktion. Die Stromstärke betrug 2 Amp. Die beobachteten Werte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Stromstärke in Amp.	Elektrolysendauer in Std. u. Min.	Kathodenpotential	Eigenpotential	Ausbeute	Bemerkungen
	0		—0,69		
2	5	+0,30		97,7%	
	10	+0,28	—0,65	100 %	
	1 05	+0,44		99,1%	
	„ 55	+0,44		100 %	
	3 00	+0,50		99,5%	
	„ 45	+0,68		98,0%	
	4 15	+0,82		97,2%	
	5 15	+0,94		96,1%	
	„ 30	+1,06	—0,59	95,2%	Unterbrechg. über Nacht
1	5 40	+0 46	—0,63		
0,2	6 30	+1,09	—0,57	ca 100 %	
1	„ 31	+0,89			
	7 00	+1,03			„
	„ 30	+1,05	—0,55		
	8 30			91,0%	
	10 15		—0,51	64,0%	
	14 55			51,1%	
	15 52			48,2%	
	16 02		—0,30		

Das Eigenpotential blieb auch bei dieser Lösung konstant zwischen —0,65 und —0,57 Volt und begann erst gegen Ende zu steigen.

Das Kathodenpotential stieg von dem anfänglich normalen Wert von +0,28 Volt, anscheinend durch eine von dem immer dichter ausfallenden Niederschlag hervorgerufene Diaphragmenbildung an dem Platinnetz, ziemlich stark an und erreichte in der 6. Stunde +1,06 Volt. Auch eine Verminderung der Stromstärke auf 1 Amp. und schließlich auf 0,2 Amp. bewirkte immer nur ein vorübergehendes Sinken des Kathodenpotentials. Die Ausbeute war bei den Werten bis etwa +0,70 V. theoretisch, sank jedoch beim weiteren Anstiege

des Potentiales. Auch die oben angegebenen Änderungen der Stromstärke hatten nur eine kurze Erhöhung der Ausbeute zur Folge. Mit Erreichen der 14. Stunde sank sie rasch, sodaß die Reduktion als beendet betrachtet und unterbrochen werden konnte.

Die entstandene Lösung war tiefblau und mit einem reichlichen, hellen Niederschlag von krystallinischer Natur durchsetzt. Sie wurde durch Filtration von dem ausgeschiedenen Körper getrennt, im Kohlensäurestrome von dem Alkohol befreit, mit Aetznatron alkalisch gemacht, hierauf das frei gewordene Anilin im Wasserdampfstrome überdestilliert und aus dem wässerigen Destillate durch Ausäthern und Trocknen 2,5 gr reines Anilin gefunden. Diese Menge entspricht etwas über 10 % des angewandten Nitrobenzols und besagt, daß der Amidokörper nur als Nebenprodukt entstanden ist.

Der helle, krystallinische Niederschlag, der anscheinend aus schwefelsaurem Benzidin bestand, wurde mit Alkohol auf dem Wasserbade etwa ½ Stunde lang gekocht und löste sich hierbei völlig. Beim Abkühlen dieser Lösung fiel ein voluminöser Niederschlag aus, der getrocknet 19 gr wog. Er wurde mit wenig Wasser versetzt und in der Hitze mit Ätznatron neutralisiert, worauf beim Abkühlen 10 gr weißer, silberglänzender Blättchen erhalten wurden, die, aus Wasser umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 120° zeigten. Es war also bei obiger Reduktion der Hauptmenge nach Benzidin aus intermediär gebildetem Hydrazobenzol entstanden.

Ein ähnliches Resultat erhielt Häussermann [1]), der Nitrobenzol in alkoholisch schwefelsaurer Lösung an einer Platinkathode elektrolytisch reduzierte.

1) Chem. Ztg. 1893, 129.

c) Reduktion des Nitrobenzols mit vorreduzierter Vanadinsalzlösung.

Da der obige Reduktionsversuch gezeigt hatte, daß unter den angewandten Bedingungen keine quantitative Reduktion über die Hydroxylaminstufe zur Aminstufe eintritt, sondern aus der großen Ausbeute an Benzidin hervorgeht, daß die Kondensationsgeschwindigkeit zum Hydrazobenzol größer als die Reduktionsgeschwindigkeit zum Anilin war, wurde an dieser Stelle ein rein chemischer Versuch eingeschaltet, der zur Grundlage eines weiteren Reduktionsversuches dienen sollte.

Es wurde nämlich untersucht, ob das Vanadosulfat rein chemisch befähigt ist, das Nitrobenzol zu Anilin zu reduzieren. Zu diesem Zwecke wurde eine aus 10 gr Vanadinpentoxyd bereitete Vanadylsulfatlösung an einer Kupferkathode zur 2wertigen Stufe reduziert und die so erhaltene Vanadosulfatlösung mit 2 gr Nitrobenzol geschüttelt. Dasselbe verschwand sofort, und die violette Lösung wurde grün. Die eine Hälfte dieser Lösung wurde darauf alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und schließlich 0,7 gr Anilin erhalten. Es war also das Vanadosulfat im Stande, die Nitrogruppe quantitativ zur Amidogruppe zu reduzieren. Zur zweiten Hälfte obiger Lösung fügte ich ein weiteres Gramm Nitrobenzol hinzu, um zu prüfen, ob die der Farbe nach 3wertige Vanadinlösung ebenfalls oben geschilderte Reduktionswirkung besitzt. Dies war jedoch nicht der Fall. Denn das zugefügte Nitrobenzol blieb trotz Schüttelns suspendiert und wurde beim Überdestillieren im Wasserdampfstrome quantitativ zurückgewonnen.

Der Zwischenversuch bewies also, daß nur die 2wertige Stufe des Vanadins derartig energisch reduzierend wirkt, daß die Anilinstufe erreicht wird. Auf Grund dieses Ergebnisses nahm ich eine noch-

malige Reduktion von Nitrobenzol in der Weise vor, daß dasselbe in kleinen Anteilen in eine durch elektrolytische Reduktion stets auf der 2wertigen Stufe gehaltene Vanadosulfatlösung eingetragen wurde. Dieses Verfahren bezweckte, die durch das Nitrobenzol bewirkte Oxydation des Vanadins wieder rückgängig zu machen und dasselbe stets auf seiner höchsten Reduktionsenergie zu halten. Ich reduzierte eine aus 5 gr Vanadinpentoxyd bereitete Vanadylsulfatlösung, die etwa 10 ccm freie Schwefelsäure enthielt, elektrolytisch zur 2wertigen Stufe und füllte die so erhaltene Vanadosulfatlösung ohne Stromunterbrechung auf 150 ccm auf. Dann trug ich von einer Lösung von 10 gr Nitrobenzol in 150 ccm Alkohol (96 %) eine Portion von 10 ccm ebenfalls bei ununterbrochenem Stromdurchgang in die Vanadosulfatlösung ein. Die violette Farbe schlug sofort in grün um, das Kathodenpotential, dessen Wert für die Vanadosulfatlösung bei annähernd 0 betragender Stromausbeute + 0,61 Volt war, sank um 0,1 bis 0,2 Volt, die Stromausbeute nahm stark zu. Diese Beobachtungen besagen, daß das infolge Reduktion der zugegebenen kleinen Menge Nitrobenzol teilweise zur 3wertigen Stufe oxydierte Vanadin elektrolytisch wieder zu Vanadosulfat reduziert wurde. Dieser Punkt war wieder erreicht, als das Reduktionspotential annähernd den oben angeführten Wert von + 0,61 Volt erreicht hatte und die Stromausbeute der nunmehr violetten Lösung wieder auf den Nullwert gesunken war. Erst dann wurde eine weitere Portion von 10 ccm der alkoholischen Nitrobenzollösung zugegeben und so fortgefahren, bis die ganze Menge des organischen Körpers zugesetzt war. Die Temperatur des Elektrolyten, den ich während des Versuches nicht kühlen wollte, stieg allmählich so stark an, daß im letzten Teile der Reduktion die Stromstärke von 2 auf 1 Amp. ermäßigt werden mußte.

Die nach Beendigung der Elektrolyse erhaltene violette Lösung hinterließ auf dem Filter keinen Rückstand; dieser Befund zeigt schon äusserlich, daß die Reduktion anders als bei dem vorhergehenden Versuche verlaufen war. Um das entstandene Anilin zu gewinnen, wurde der Alkohol im Kohlensäurestrom vertrieben, in der Lösung durch Hinzufügen von Aetznatron das Anilin freigemacht und dasselbe im Wasserdampfstrome überdestilliert, ausgeäthert, getrocknet und seine Menge zu 5,6 gr = 74,7 % befunden. Es war also die Hauptreaktion im gewünschten Sinne verlaufen. Ob und welche Nebenreaktionen stattgefunden haben, wurde nicht weiter untersucht. Ein ähnliches Resultat hat auch Elbs [1]) erhalten, als er Nitrobenzol an einer Kupferkathode unter Zugabe von Zinkchlorid in alkoholisch schwefelsaurer Lösung reduzierte und ebenfalls bis zu 75 % Anilin nachwies.

Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sich durch Aenderung der Versuchsbedingungen eine noch bessere Ausbeute des Amidokörpers erzielen läßt.

Reduktion von o-Nitrotoluol.

Als weitere Nitrokörper wählte ich nun die drei Methylderivate des Nitrobenzols und zwar zuerst das reine o-Nitrotoluol. Ich unterwarf 10 gr desselben, die in 150 ccm Alkohol (96 %) gelöst wurden, unter Zugabe der aus 12 gr Vanadinpentoxyd und 20 gr Schwefelsäure (1,8), wie oben beschrieben, hergestellten Vanadylsulfatlösung und unter Beibehaltung der bis jetzt verwendeten Apparatur der elektrolytischen Reduktion, nachdem das Gesamtvolumen des Elektrolyten durch Auffüllen mit Wasser auf 300 ccm gebracht worden war. Bei der angewandten Stromstärke von 2 Amp. berechnet sich

1) Z. f. El. 1900/01,589.

die Elektrolysendauer für die drei Nitrotoluole bei der Reduktion der Nitro- zur Amidogruppe rund zu je 6 Stunden. Die während der Reduktion des o-Nitrotoluols gemachten Beobachtungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Elektrolysendauer in Std. u. Min.	Kathodenpotential	Eigenpotential	Ausbeute	Bemerkungen
0		— 0,62		
5	+ 0,32	— 0,62	98,6 %	grünlichblau
30	+ 0,25		ca. 100 „	grün
1 00	+ 0,25	— 0,64	100 „	
„ 10	+ 0,25			
„ 55	+ 0,15			
2 40	+ 0,15	— 0,67		schmutzig
3 25	+ 0,15			dunkelgrün
„ 55	+ 0,15	— 0,67	100 %	
4 45	+ 0,29	— 0,61	76,5 „	
„ 55	+ 0,34			
5 32	+ 0,38	— 0,42	32,8 „	
„ 47	+ 0,38	— 0,40		tiefdunkelgrün

Das Potential der Lösung blieb ziemlich konstant zwischen — 0,62 und — 0,67 Volt und fiel erst nach 5stündiger Elektrolyse von — 0,61 ziemlich rasch auf — 0,42 und schließlich auf — 0,40 Volt. Das an der Kathode auftretende Potential fiel von + 0,32 in der 2. Stunde auf + 0,15 Volt, welcher Wert 2 Stunden lang konstant blieb. Die Stromausbeute war während dieser Beobachtungen theoretisch. Erst in der 5. Stunde stieg das Potential mit eintretender Wasserstoffentwicklung schnell auf + 0,29 und weiterhin auf + 0,38 Volt, während die Ausbeute schnell sank.

Der Elektrolyt, der sich während des Stromdurchganges ziemlich stark erwärmt hatte, zeigte nach Stromunterbrechung dunkelgrüne Farbe. Er trübte sich beim Abkühlen etwas und hinterließ beim Abfiltrieren eine kleine Menge eines grauen

Rückstandes auf dem Filter. Die Lösung wurde nun in der üblichen Weise vom Alkohol befreit und die saure Flüssigkeit zuerst ausgeäthert. Der dunkelbraune, ätherische Auszug hinterließ nach Entfernen des Äthers geringe Mengen eines braunen, öligen Rückstandes mit phenolartigem Geruch, eine genauere Untersuchung dieses Körpers war nicht möglich. Zur Gewinnung der entstandenen basischen Produkte wurde nunmehr die saure, ausgeätherte Lösung mit Ätznatron alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgezogen, die so erhaltene, rötliche, ätherische Lösung mit geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand besaß den Siedepunkt 197° und wog 7 gr, es war also o-Toluidin in annähernd theoretischer Menge (7,5 gr) entstanden. Durch einen zweiten Reduktionsversuch wurde dasselbe Resultat erhalten.

Reduktion von m-Nitrotoluol.

Der zur Reduktion verwandte Elektrolyt war, genau wie beim o-Derivat, aus 10 gr m-Nitrotoluol, 12 gr Vanadinpentoxyd (= 2 % Vanadylsulfat), 20 gr Schwefelsäure (1,8) und 150 ccm Alkohol (96 %) hergestellt und mit Wasser auf 300 ccm aufgefüllt. Wie auch beim o-Nitrotoluol beobachtet worden war, schied sich beim Verdünnen mit Wasser das Toluol in Oeltröpfchen wieder ab. Die Reduktionsdauer betrug wieder, wie beim vorhergehenden Versuche, bei einer Stromstärke von 2 Amp. 6 Stunden. Beobachtet wurden die folgenden Daten:

Elektrolysendauer in Std. u. Min.	Kathodenpotential	Eigenpotential	Ausbeute	Bemerkungen
0		— 0,69		
15	+ 0,14	— 0,59	98,8 %	
30	„		99,2 „	dunkler grün
45	„		99,5 „	nach dunkel-
1 00	+ 0,16	— 0,63	100 „	blau
2 25	„	— 0,61	„	tiefdunkelblau ($t° = 35°$ C.)
				Unterbr. über Nacht.
2 26	+ 0,24	— 0,59		
„ 30	+ 0,22		94,7 %	
„ 50	+ 0,20	— 0,59	98,2 „	
3 20	+ 0,18	— 0,61	100 „	
4 00	+ 0,16		98,9 „	
5 05	+ 0,18	— 0,61	97,9 „	Sichtb. Was-
„ 30	„	— 0,61	94,9 „	serstoffentw.
„ 35	+ 0,20		90,4 „	
6 00	+ 0,24		82,4 „	
„ 05	+ 0,28			
„ 10	+ 0,34	— 0,51	73,0 „	

Auch bei diesem Versuche trat die Wasserstoffentwicklung und damit das Fallen der Stromausbeute erst gegen Ende der theoretisch berechneten Zeit ein. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ist die Ausbeute während der ersten 5 Stunden annähernd theoretisch und sinkt dann während der 6. Stunde schnell. Das Kathodenpotential stieg anfangs nur unbedeutend von + 0,14 auf — 0,16 Volt und blieb, abgesehen von dem durch die Unterbrechung über Nacht und die dadurch eingetretene Temperaturerniedrigung des Elektrolyten verursachten, vorübergehenden Anstiege auf + 0,24 Volt, konstant auf + 0,16 Volt. Erst in der 6. Stunde trat eine zuerst langsam und dann rascher verlaufende Aufwärtsbewegung des Potentials bis auf + 0,34 Volt ein. Das Eigenpotential der Lösung

schwankte zwischen — 0,63 und — 0,59 V. und sank erst gegen Schluß auf — 0,51 Volt.

Nach Beendigung der Elektrolyse erhielt ich beim Filtrieren des Elektrolyten eine dunkelrotviolette Lösung und einen grünlichschwarzen Rückstand in geringer Menge. Letzterer wurde mit schwefelsaurem Alkohol sorgfältig ausgewaschen und ergab mit Alkohol und Ammoniak ebenfalls eine Blaufärbung, wie sie auch dem bei der Reduktion des Nitrobenzols in wässerig schwefelsaurer Lösung erhaltenen, emeraldinähnlichen Produkte charakteristisch war. Eine weitere Verarbeitung des Rückstandes war wegen der unbedeutenden Menge desselben zwecklos.

Nachdem die dunkelviolette, alkoholisch schwefelsaure Lösung auf die übliche Weise vom Alkohol befreit war, wurde sie zur Gewinnung etwa entstandener saurer Produkte mit Äther ausgeschüttelt. Der dunkelrote, ätherische Auszug hinterließ eine undurchsichtige Schmiere mit dunkelviolettem Schimmer und phenolartigem Geruche (etwa 1 gr). Dieser Rückstand gab mit Alkohol und Ammoniak eine deutliche Fluorescenz. Die Lösung erschien bei auffallendem Lichte rot und undurchsichtig, in durchscheinendem Lichte hellviolett und klar. Da die Menge des Körpers zu gering war, um eingehende Untersuchungen ausführen zu können, beschränkte ich mich nur auf die Feststellung seines qualitativen Verhaltens verschiedenen Reagentien gegenüber.

In Wasser war er vollkommen unlöslich, auch Äther löste nur Spuren auf. Der nach der Behandlung mit Äther verbleibende Rückstand zeigte beim Versetzen mit Alkohol und Ammoniak ebenfalls Fluorescenz, jedoch mit einem Stich ins Gelbliche, statt wie früher ins Rote. Mit Eisessig behandelt, löste sich die Schmiere mit dunkelroter Farbe auf. Eine Probe dieser Lösung ergab, mit Alkohol und

Ammoniak versetzt, obige Fluorescenzerscheinung nicht mehr, sondern es entstand eine violett schimmernde rötliche Färbung. Zinkstaub und Eisessig bewirkten vollständige Entfärbung, die abfiltrierte Lösung oxydiert sich bei Stehenlassen an der Luft zu einer rotgefärbten Lösung, das Gleiche trat schneller mit Bleisuperoxyd ein. Mit verd. Schwefelsäure löst sich der Körper nur wenig mit schwachroter Farbe auf. Bei fortgesetzter Behandlung mit verd. Schwefelsäure hinterblieb ein dunkler Rückstand mit etwas bläulichem Schimmer, der mit Alkohol eine dunkelrote Lösung ergab und bei weiterem Zusatze von Ammoniak die oben beschriebene Fluorescenz. Die schwefelsaure Lösung dagegen zeigte diese Reaktion nur noch ganz schwach.

Aus dem mit Äther extrahierten Elektrolyten ließ sich nach dem Alkalischmachen ein dunkles Öl ausziehen, das den Geruch des Toluidins besaß. Seine Menge wurde nicht festgestellt, vielmehr zur Bestimmung der Toluidinausbeute ein neuer elektrolytischer Versuch ausgeführt, zu dem wieder 10 gr m-Nitrotoluol verwendet wurden und bei dem nur die Menge des entstandenen Toluidins ermittelt wurde. Der Elektrolyt wurde nach Beendigung der Reduktion sofort alkalisch gemacht und das m-Toluidin im Wasserdampfstrome überdestilliert, wobei hellgelbe und auch dunklere Öltröpfchen übergingen. Das Destillat wurde mit Äther behandelt, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Entfernen des Äthers 6 gr eines gelbroten Öles gewonnen, das den Siedepunkt von 195° zeigte, somit reines m-Toluidin war. Die gefundene Menge entspricht einer Ausbeute von etwa 80 %. Mit einer Probe des Produktes führte ich die Toluidinreaktion von Lorenz[1]) aus, zu welchem Zwecke eine ätherische Lösung desselben mit dem gleichen Volumen Wasser und einigen Tropfen Chlorkalklösung ver-

1) Ann. 172, 80.

setzt wurde. Es entstand eine trübe, braungelbe, wässrige Schicht und eine rötlich schimmernde Ätherschicht; letztere wurde abgehoben, mit ebensoviel Wasser verdünnt und mit einem Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt, wobei sich die untere Schicht schwachviolett färbte.

Reduktion von p-Nitrotoluol.

Auch das p-Nitrotoluol wurde unter den gleichen Bedingungen, wie die beiden anderen Nitrotoluole, der Reduktion unterworfen. Es wurden daher 10 gr p-Nitrotoluol, 12 gr Vanadinpentoxyd, 20 ccm Schwefelsäure (1,8) und 150 ccm Alkohol (96 %) angewandt, die zu elektrolysierende Lösung auf 300 ccm mit Wasser aufgefüllt und mit einer Stromstärke von 2 Amp. 6 Stunden lang reduziert. Hierbei wurden die folgenden Beobachtungen gemacht:

Elektrolysendauer in Std. u. Min.	Kathodenpotential	Eigenpotential	Ausbeute	Bemerkungen
0		— 0,61		
5	+ 0,33		96,8 %	blau
15	+ 0,27		98,4 „	
35	+ 0,21	— 0,63	100 „	völlige Lösung
3 25	+ 0,21			
„ 35	+ 0,23			
„ 55	+ 0,25			
4 15	+ 0,27			
„ 35	+ 0,29	— 0,61		
„ 45	+ 0,31		99,2 %	Beg. d. Wasserstoffentw.
5 05	+ 0,35			
„ 25	+ 0,39		97,1 „	
„ 45	+ 0,43		92,8 „	
„ 55	+ 0,49			
6 05	+ 0,55	— 0,34	81,5 „	dunkelgrün

Der Reduktionsverlauf war im wesentlichen derselbe, wie bei den beiden untersuchten Nitrotoluolen. Nur lag das Kathodenpotential im Anfang etwas höher (+0,33 bezw. +0,27 Volt). Es ist dies darauf zurückzuführen, daß sich das feste p-Nitrotoluol, das sich beim Verdünnen des Elektrolyten mit Wasser in Krystallen wieder abgeschieden hatte, in die Maschen des Platindrahtnetzes festsetzt und erst allmählich infolge der fortschreitenden Reduktion in Lösung geht. Sobald sich alles gelöst hat, wozu auch die steigende Temperatur des Elektrolyten beiträgt, fällt das Kathodenpotential auf den längere Zeit konstanten Wert von +0,21 Volt, wobei gleichzeitig theoretische Ausbeuten eintreten. Bemerkenswert ist jedoch, daß der Anstieg des Potentials schon in der 4. Stunde einsetzt, während die Ausbeute noch theoretisch bleibt. Es muß diese Erscheinung auf eine schwache Diaphragmenbildung zurückzuführen sein, wie auch bei Herausnahme der Gitterkathode ein feiner, dunkler Überzug wahrgenommen wurde. Der Anstieg des Potentials vollzog sich zuerst langsam, dann mit Beginn der sichtbaren Wasserstoffentwicklung, nach annähernd 5 Stunden, von +0,31 V. an schneller bis auf den Endwert von +0,55 V., bei dem die Ausbeute nur noch 81,5 % betrug. Das Eigenpotential blieb konstant zwischen −0,63 und −0,61 V. und fiel gegen Schluß auf −0,34 Volt, bei welchem Punkte die Elektrolyse unterbrochen wurde.

Der dunkelgrüne Elektrolyt hinterläßt beim Abfiltrieren nur geringe, harzige Verunreinigungen und besitzt einen eigentümlichen Geruch. Der Alkohol wurde in der gewöhnlichen Weise abdestilliert und die saure Lösung ausgeäthert, wobei ein roter Auszug erhalten wurde, der ein phenolartig riechendes, tiefdunkelrotes Oel ergab. Seine Untersuchung wurde nicht weiter verfolgt. Da vor allem die Menge des entstandenen Amidokörpers bestimmt

werden sollte, wurde die schwefelsaure Lösung hierauf alkalisch gemacht und das dadurch freigewordene p-Toluidin im Dampfstrome destilliert, wobei sich schon im Kühler feste Krystalle abschieden. Das aus dem Destillate teils durch Filtration, teils durch Ausäthern gewonnene Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Ich erhielt 6 gr des Körpers in schönen, weißen Tafeln. Er zeigte den Schmelzpunkt von 44°, bestand also aus reinem p-Toluidin. Um etwa beim Abdestillieren des Alkohols übergegangene Anteile von p-Toluidin zurückzugewinnen, wurde das Destillat mit überschüssiger Salzsäure versetzt und die Lösung zur Gewinnung des evtl. entstandenen salzsauren p-Toluidins auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Hierbei wurde jedoch kein Rückstand erhalten. Die Gesamtausbeute an p-Toluidin beträgt also etwa 70%.

Um die Resultate bei der Reduktion der drei Nitrotoluole kurz zusammenzufassen, wurde beim o-Nitrotoluol annähernd die theoretische Menge, beim m-Nitrotoluol etwa 80% und schließlich beim p-Nitrotoluol ca. 70% des entsprechenden Toluidins gefunden. Es ist also das Vanadin nur beim ersten imstande, die Nitrogruppe quantitativ zum Amin zu reduzieren, beim m- und vor allem beim p-Nitrotoluol ist anscheinend die Kondensationsgeschwindigkeit teilweise grösser, als die Reduktionsgeschwindigkeit der Hydroxylamin- zur Amidostufe.

Auch scheint die Stellung der Nitro- zur Methylgruppe von großem Einfluß zu sein. Bei dem o- und m-Derivat ist, da die p-Stelle unbesetzt ist, die Bildung chinoider Verbindungen möglich, ähnlich, wie ich sie beim Nitrobenzol feststellen konnte. Während diese nun beim o-Nitrotoluol höchstens in Spuren entstanden sein können, wie aus der fast quantitativen Ausbeute an o-Toluidin geschlossen werden muß, ist das Auftreten derselben bei dem

m-Derivat wohl möglich, da noch etwa 20 % der Ausbeute für die Nebenprodukte bleiben. Leider konnte ich dieselben nicht isolieren, jedoch dürften die erhaltenen Reaktionen beweisen, daß ein dem emeraldinartigen Reduktionsprodukt des Nitrobenzols ähnlicher Körper entstanden ist. In welcher Weise bei p-Nitrotoluol die Nebenreaktion verlief, ließ sich leider nicht feststellen, doch dürften Chinonderivate nicht in Frage kommen.

Reduktion von m-Nitranilin.

Zu diesem Versuche wurden 20 gr m-Nitranilin in die aus 12 gr Vanadinpentoxyd und 20 ccm konz. Schwefelsäure (1,8) hergestellte Vanadylsulfatlösung eingetragen, wobei jedoch keine vollständige Lösung eintrat. Dieselbe erfolgte erst im Laufe der Elektrolyse. Die auf 300 ccm aufgefüllte, hellblaue Lösung wurde dann bei einer Stromstärke von 2 Amp. der Reduktion unterworfen. Theoretisch sind 11,7 Stunden nötig, um die angegebene Menge des m-Nitranilins zum Diamidoprodukte zu reduzieren. Aus den unten angegebenen, tabellarisch geordneten Beobachtungen ist der nähere Verlauf des Versuches ersichtlich.

Elektrolysendauer in Std. u. Min.		Kathodenpotential	Eigenpotential	Ausbeute	Bemerkungen
	0		— 0,77		hellblau
	5	+ 0,13			
	30	+ 0,17	— 0,55	98,7 %	
1	20	+ 0,17	— 0,53		rotviolett mit weißem
„	50	+ 0,17	— 0,56	98,8 %	Ndschlg.
					Unterbrechg. über Nacht.
2	30	+ 0,17	— 0,59	98,7 %	
3	20	+ 0,23		100 „	

7	05	+ 0,27		
8	50	+ 0,31	— 0,53	100 % Unterbrechg. über Nacht.
8	55	+ 0,41	— 0,56	78,3 %
9	15	+ 0,39		90,8 „
„	20	+ 0,41		93,4 „
„	50	+ 0,43		95,0 „
10	35	+ 0,45		94,5 „
11	05	+ 0,47		93,0 „
„	35	+ 0,49		89,2 „
„	50	+ 0,53		61,7 „
12	05	+ 0,53	— 0,36	58,3 „ dunkelgrüne Lösung. ($t^0 = 44^0$ C.)

Das Eigenpotential stieg zu Beginn der Elektrolyse von — 0,77 auf einen zwischen — 0,59 und 0,53 Volt konstanten Wert und war bei Stromunterbrechung — 0,36 Volt. Das Kathodenpotential betrug anfangs + 0,17 V. und begann nach nicht ganz 3 Stunden langsam anzusteigen, bei theoretischer Stromausbeute. Erst in der 11. Stunde vollzog sich dieser Anstieg schneller bis auf + 0,53 Volt, während die Stromausbeute zu gleicher Zeit rasch sank. Nach Einleiten der theoretischen Strommenge wurde der Versuch unterbrochen, die Ausbeute betrug in diesem Moment noch 58,3 %, sodaß noch etwas unverändertes Nitranilin vorhanden war. Bemerkt sei an dieser Stelle, daß während der Elektrolyse ein heller Niederschlag ausfiel, der jedoch im Laufe der Reduktion wieder verschwand, sodaß beim Abfiltrieren der erhaltenen, dunkelgrünen, eigentümlich riechenden Lösung nur geringe Mengen unveränderten m-Nitranilins zurückblieben.

Die Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der rote ätherische Auszug ergab ein rotbraunes Oel, dessen Siedepunkt zu 288 ° festgestellt wurde. Bei längerem Stehenlassen dieses Oeles, erstarrte dasselbe zu gelben und rötlichgelben Kryställchen, die, aus Aether umkrystal-

lisiert, den Schmelzpunkt = 59° ergaben. Die angegebenen Eigenschaften stimmen mit denen des m-Phenylendiamins überein, das hier in annähernd theoretischer Ausbeute (15 gr = ca 96 %) entstanden ist. Zum weiteren Beweis wurde die Bismarkbraunreaktion angestellt, wobei beim Versetzen der salzsauren Lösung des Produktes mit einer Lösung von Natriumnitrit die charakteristische Gelbfärbung eintrat. Die elektrolytische Reduktion des m-Nitranilins bei Gegenwart von Vanadin ergiebt also dasselbe Resultat, wie das Verfahren nach Böhringer, bei welchem die Reduktion in salzsaurer Lösung bei Anwesenheit von Zinnchlorür vorgenommen wird.

Reduktion von p-Nitrophenol.

Das p-Nitrophenol wurde wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, in alkoholisch schwefelsaurer Lösung reduziert. Zu diesem Zwecke war die Kathodenflüssigkeit folgendermassen zusammengesetzt: 20 gr p-Nitrophenol, 12 gr Vanadinpentoxyd (= 2 % Vanadylsulfat), 20 ccm Schwefelsäure (1,8) und 150 ccm Alkohol (96 %). Das Gesamtvolumen des Elektrolyten wurde durch Auffüllen mit Wasser auf 300 ccm gebracht.

Bei der Stromstärke von 2 Amp. beträgt die zur Reduktion von 20 gr Nitrophenol zum Amin berechnete Elektrolysendauer 11 ½ Stunden. In der nachfolgenden Tabelle sind die während der Reduktion erhaltenen Messungen enthalten.

Elektrolysendauer in Std. u. Min.	Kathodenpotential	Eigenpotential	Stromausbeute	Bemerkungen
0		— 0,61		hellblau
5	+ 0,27			
10	+ 0,25		100 %	

1	20	+ 0,27			tiefblau
4	10	+ 0,27		100 %	
5	00	+ 0,31			
6	30	+ 0,33	— 0,53	„	
				Unterbrechg. über Nacht.	
6	40	+ 0,41	— 0,56	95,1 %	
„	50	+ 0,33		98,2 „	
7	20	+ 0,27		100 „	
„	30	+ 0,29			
8	10	+ 0,31			
9	10	+ 0,35		99,1 %	geringe Was-
10	00	+ 0,39		98,1 „	serstoffentw.
„	30	+ 0,41		95,2 „	
„	50	+ 0,45		93,1 „	
11	00	+ 0,49		89,8 „	
„	10	+ 0,51	— 0,38	85,9 „	dunkelgrün-braun.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, bleibt auch hier das Eigenpotential zwischen —0,61 und — 0,53 Volt konstant und war bei Stromunterbrechung — 0,38 Volt. Ebenso hält sich das Kathodenpotential in normaler Höhe, die ersten 4 Stunden, abgesehen von kleinen Schwankungen, auf + 0,27 Volt und von da an allmählich bis + 0,41, in der letzten Stunde rasch auf + 0,53 Volt ansteigend. Die Stromausbeute ist etwa 10 Stunden lang annähernd theoretisch und fällt von da an rasch ab. Bei 85,9 % wurde die Reduktion unterbrochen.

Der Elektrolyt war nach beendeter Elektrolyse eine klare, dunkelgrüne Lösung. Dieselbe wurde, um den Alkohol und auch einen Teil des Wassers zu entfernen, im Vakuum teilweise abdestilliert. Hierbei schied sich ein fester, krystallinischer Körper aus, der von dem Rest der Lösung abgesaugt wurde. Er hatte das Aussehen des erwarteten, schwefelsauren Salzes von p-Amidophenol. In kaltem Wasser war er schwer löslich, in heißem Was-

ser löste er sich auf, wobei die Lösung stark saure Reaktion zeigte. Mit Eisenchlorid versetzt, trat die für Amidophenol charakteristische Färbung auf.

Aus dem Sulfat stellte ich nach Gattermann [1]) durch Versetzen mit einer Lösung von Natriumbikarbonat die freie Base her, welche sich in Blättchen ausschied. Diese besassen den Schmelzpunkt von 185 °, der dem freien p-Amidophenol zukommt. Die Menge desselben betrug etwa 14 gr, sodaß die Reduktion zum Amidokörper auch hier nahezu theoretisch (15,7 gr) erfolgte.

Reduktion von m-Nitrobenzaldehyd.

Die Herstellung des Elektrolyten war analog den vorhergehenden Versuchen. Verwandt wurden 10 gr des reinen Präparates von Kahlbaum. Es wurde mit 150 ccm Alkohol (96 %) versetzt, in dem es sich langsam mit gelber Farbe auflöst. Zu dieser Lösung setzte ich die aus 12 gr Vanadinsäure und 20 ccm konz. Schwefelsäure, wie gewöhnlich, bereitete Vanadylsulfatlösung und ergänzte das Volumen der Mischung mit Wasser auf 300 ccm. Zur Reduktion der 10 gr Substanz sind bei 2 Amp. Stromstärke theoretisch 5,3 Stunden nötig. Während des Stromdurchganges wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Elektrolysendauer in Std. u. Min.	Kathodenpotential	Eigenpotential	Ausbeute in %	Bemerkungen
0		— 0,64		
10	+ 0,64		22,7	blau
15	+ 0,84		33,4	
20	+ 0,80		47,9	grün
25	+ 0,76			
40	+ 0,76	— 0,60	60,2	

1) Ber. 26, 1847.

1	20	+ 0,72		84,0	Beginn des Ndschlgs.
„	30	+ 0,62		87,8	
„	45	+ 0,60		90,8	
„	55	+ 0,58		93,6	
2	00	+ 0,58	— 0,62		
			Unterbrechg. über Nacht.		
2	00	+ 0,63	— 0,71	69,2	
„	25	+ 0,65		68,0	hellgrün
„	55	+ 0,61		81,4	
3	15	+ 0,59		83,1	
„	50	+ 0,63		81,5	
4	35	+ 0,69		32,8	
5	05	+ 0,67	— 0,39		
			Unterbrechg. über Nacht.		
5	05	+ 0,67	— 0,45	fast 0	
„	10	+ 0,84			
„	20	+ 0,79			
„	55	+ 0,67	— 0,33	26,4	
6	10	+ 0,65	dunkelgrün mit hellem Ndschlg.		

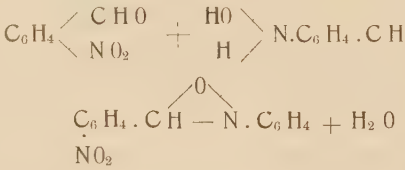
Wie aus der Tabelle ersichtlich, bleibt das Eigenpotential zwischen — 0,71 und — 0,60 Volt gut konstant, in der 5. Stunde tritt ein starker Anstieg auf — 0,45 V. ein, der bei weiterer Elektrolyse — 0,33 Volt erreichte. Das Kathodenpotential hat von Anfang an eine auffallende Höhe (bis zu + 0,84 V.), desgleichen sind die Stromausbeuten sehr gering. Mit höherer Temperatur, sowie mit dem nach etwa einstündiger Elektrolyse im weiteren Verlaufe immer dichter ausfallenden, hellen Niederschlag, ermäßigt sich das Potential bis auf + 0,58 Volt. Die Ausbeute steigt bei diesem Potentialwert auf 93,6 %. Die Unterbrechung über Nacht und die damit verbundene Temperaturerniedrigung hat die schon früher beobachtete Folge, nämlich höheres Kathodenpotential (+ 0,63 V.) und geringere Ausbeute (69,2 %). Auch bei weiterer Elektrolyse läßt sich kein tieferes Potential erhalten, nur die Ausbeute

wächst noch etwas. Nach $4^1/_2$ Stunden tritt ein bedeutender Abfall in der Stromausbeute bis auf 32,8 % ein. Die nach nochmaliger Unterbrechung über Nacht kurze Weiterführung der Elektrolyse zeigt nur, daß jetzt bei gewöhnlicher Temperatur fast keine Ausbeute mehr eintritt.

Dieser Reduktionsverlauf ist von den bei den vorher untersuchten Körpern Gefundenen wesentlich verschieden. Das Kathodenpotential liegt bedeutend höher als dort und die Ausbeute mehr oder weniger unter dem theoretischen Werte. Es wirkt also das Vanadin auf den m-Nitrobenzaldehyd weit schlechter reduzierend ein. Somit vergrößert sich auch die Möglichkeit von Kondensationen bedeutend zu Ungunsten der Bildung des Amidokörpers. Dies wurde auch durch die Untersuchung der resultierenden Produkte bestätigt. Der Umstand, daß noch eine geringe Ausbeute vorhanden ist, nachdem die zur Bildung des Amidokörpers berechnete Strommenge durchgeschickt worden ist, braucht nicht so gedeutet zu werden, daß noch unveränderte Substanz vorhanden ist, da ja auch die Vanadinlösung selbst noch weiter reduziert werden kann. Es erklärt sich das aber daraus, daß, wie gefunden wurde, der Azoxykörper entstanden ist, der ja zu seiner Bildung viel weniger Wasserstoff verbraucht, als der Amidokörper.

Zur Verarbeitung des Elektrolyten, wurde derselbe filtriert, und hiebei eine dunkelgrüne Lösung, sowie, nach Abpressen auf Ton, ein helles, bräunlichgelbes Pulver in einer Menge von 16 gr erhalten. Unter dem Mikroskope bestand dasselbe aus rundlichen Gebilden, die spitzige Auswüchse aufwiesen. Bei der Schmelzpunktbestimmung zerfloß das Produkt bei 128° zu einem rotbraunen Oele. Es ist in Alkohol, Chloroform, Benzol und Pyridin in der Hitze löslich. Der aus den verschiedenen Solventien umkrystallisierte Körper zeigte einen

Schmelzpunkt zwischen 129 und 131°. Er enthält keine Amidogruppe, was durch Ausbleiben der Isonitrilreaktion, sowie durch seine Unlöslichkeit in Salzsäure nachgewiesen wurde. Dagegen ist in ihm die Aldehydgruppe noch vorhanden, wie die Prüfung mit ammoniakalischer Silberlösung ergab. Seine Löslichkeit in Pyridin schloß nach Gattermann[1]) das Vorhandensein komplizierterer Kondensationsprodukte aus. Ein nach demselben Forscher angestellter Oxydationsversuch mit Eisenchlorid im Wasserdampfstrome ergab keinen Nitrosobenzaldehyd. Gattermann schreibt dem Körper, den er bei der elektrolytischen Reduktion des m-Nitrobenzaldehyds in stark schwefelsaurer Lösung gefunden hat und der, aus Pyridin umkrystallisiert, bei 191° schmilzt, folgende Entstehung zu:



Bei der Oxydation dieses Produktes mit Eisenchlorid, wie oben erwähnt, erhielt er reichlich den Nitrosobenzaldehyd und außerdem m-Nitrobenzaldehyd. Daneben stellte er das Auftreten eines nichtflüchtigen Körpers von dem Schmelzpunkte 129° fest, den er nicht weiter charakterisierte. Derselbe zeigt also den gleichen Schmelzpunkt, wie mein Produkt. Bei der mit p-Nitrobenzaldehyd analog vorgenommenen Reduktion hat Gattermann auf die gleiche Weise einen bei 190° schmelzenden Körper erhalten, in dem er den Azoxybenzaldehyd vermutete, den er jedoch nicht genauer analysieren konnte. Dies gelang mir bei meinem Produkt, und scheint dasselbe mit dem von Gattermann allerdings nicht als direktes Reduktionsprodukt, sondern bei der Verarbeitung seines bei der Elektrolyse von m-Nitro-

1) Ber. 29, 3034.

benzaldehyd erhaltenen Körpers vom Schmelzpunkte 129° identisch zu sein.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

Angewendet	gefunden	berechneter Wert	theoretischer Wert	(berechnet für die Formel:)
0,0897 gr	9,1 ccm N bei 18° u. 718 mm	11,01 % N	11,02 % N	$\begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ C_6H_4 . N - N . C_6H_4 \\ \dot{C}HO \qquad\qquad \dot{C}HO \end{array}$
0,0789 gr	8,1 ccm N bei 17,5° u. 720 mm	11,21 % N	„	
0,1944 gr	20,5 ccm N bei 18,5° u. 700 mm	11,15 % N	„	

Es entspricht also der Körper seinem Stickstoffgehalte nach und gemäß den von Beilstein[1]) gemachten Angaben, vor allem dem Schmelzpunkte von 129°, dem m-Azoxybenzaldehyd. Nur sind dort farblose Nadeln angegeben, während mein Körper aus solchen von gelblicher Farbe besteht. Doch scheint diese Färbung von einer kleinen Menge einer Verunreinigung herzuführen, denn als ich den Körper unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte, erhielt ich nahezu weiße Nädelchen von nur ganz schwach gelblichem Schimmer. (Schmp. 129—130°). Es war demnach bei dieser Reduktion der Azoxybenzaldehyd in fast theoretischer Ausbeute, die 16,8 gr betragen würde, entstanden, sodaß sich Nebenprodukte nur in sehr geringer Ausbeute gebildet haben können. Um auch auf diese zu prüfen, wurde die ursprünglich erhaltene, von dem Azoxykörper abfiltrierte, grüne Kathodenlösung mit Benzol ausgezogen und hieraus beim Verdunsten im Exsiccator geringe Mengen eines braungelben Körpers erhalten. Derselbe schmilzt bei 121° zu einem rötlichen Oel zusammen, konnte jedoch seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht wer-

1) Erg. Bd. IV. S. 1004.

den. Es dürfte aber derselbe Körper wie oben, nur in verunreinigtem Zustande, sein.

Erwähnen möchte ich, daß ich auch einen Versuch ausgeführt habe, bei dem die alkoholische m-Nitrobenzaldehydlösung zur möglichst vollständig reduzierten Vanadinlösung in kleinen Mengen zugefügt wurde. Dabei war die Abscheidung eines unlöslichen Körpers während der Elektrolyse oder nach Stromunterbrechung bei Erkalten der Kathodenlösung nicht zu beobachten, sodaß die Reduktion in anderer Weise verlaufen sein muß. Bei der Untersuchung ließ sich zwar die Anwesenheit von Amidokörpern durch die Isonitrilreaktion konstatieren, aber der isolierte Körper stellte ein Oel von so großer Zersetzlichkeit vor, daß dessen Reinigung und Identifizierung nicht gelang. Es muß dies einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Reduktion von m-Nitrobenzoesäure.

Es wurde nun die dem m-Nitrobenzaldehyd entsprechende Säure, die m-Nitrobenzoesäure, gleichfalls der Reduktion unterworfen, um den Einfluß des veränderten Substituenten zu studieren.

Zur Elektrolyse wurde eine Lösung von 10 gr des reinen Präparates in 150 ccm Alkohol (96 %) verwendet, welche der wie stets hergestellten Vanadylsulfatlösung zugegeben war. Die Stromstärke betrug auch hier 2 Amp.. Theoretisch sind dann zur Reduktion der Nitro- zur Amido-Gruppe 4,8 Stunden notwendig. Potentiale und Stromausbeuten sind aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

Elektrolysendauer in Std. u. Min.	Kathodenpotential	Eigenpotential	Ausbeute in %	Bemerkungen
0		−0,71		tiefblau u. klar
5	+0,51		96,2	

	15	+ 0,45			allmählich heller Ndschlg.
	30	+ 0,45	— 0,67		der immer dichter wird
	40	+ 0,43	— 0,65	100	
1	20	+ 0,45		99,6	
„	30	+ 0,47	— 0,63	98,4	Beg. d. sichtb.
„	50	+ 0,49		97,0	Wasserstoff-
2	00	+ 0,53	— 0,65	95,8	entw.
„	20	+ 0,55	— 0,63	89,3	
„	30	+ 0,59	— 0,61	80,9	
„	50	+ 0,65		77,5	
3	10	+ 0,69	— 0,53	66,2	
„	50	+ 0,61	— 0,55	62,9	Lösung blau-
4	00	+ 0,59	— 0,49		grün
„	30	+ 0,53	— 0,51	40,3	grüne Lösung u. hellbraungelb. Ndschlg.

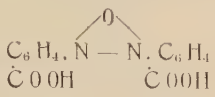
Das Eigenpotential blieb also annähernd 3 Stunden zwischen — 0,71 und — 0,61 Volt und sank von da an auf den Endwert von — 0,51 Volt. Das Kathodenpotential setzt mit + 0,51 Volt ein, sinkt mit der allmählich steigenden Temperatur des Elektrolyten in der ersten halben Stunde bis auf + 0,43 V. und beginnt dann wieder zuerst allmählich, zuletzt schneller, auf + 0,69 V. anzusteigen, von welcher Höhe es in der letzten Stunde wieder bis auf + 0,53 V. abfällt. Die Stromausbeute ist anfangs theoretisch, beginnt dann nach 1 ½ Stunden, in welchem Punkte das Kathodenpotential seinen tiefsten Wert aufweist (+ 0,43 V.), allmählich zu sinken, gegen Ende schneller bis auf 40,3 %. Alle nach Überschreiten der 3. Stunde ausgeführten Messungen sind etwas unregelmäßig, was teils von dem sich in dem Platinnetz festsetzenden Anteile des Niederschlags, teils auch von einer geringen Diaphragmenbildung herrührt. Zu letzterer Annahme gab ein geringer, dunkler Überzug Anlaß, der sich nach dem Demontieren des Apparates auf der Kathode zeigte.

Der in der Kathodenflüssigkeit suspendierte Niederschlag wurde nun abfiltriert; er besaß hell-

bräunliche Farbe und war in einer Menge von ca. 6 gr vorhanden. Die abfiltrierte grüne Lösung wurde, wie gewöhnlich, im Kohlensäurestrome vom Alkohol befreit. Bei Stehenlassen in der Kälte schied sich aus ihr allmählich ein ziemlich reichlicher, fein krystallisierter Niederschlag ab, der, abfiltriert und getrocknet, eine Menge von 5 gr feiner, glänzender Nädelchen mit geringem, bräunlichem Schimmer ergab. Dieselben lösen sich in heißem Wasser glatt auf, das saure Reaktion und zwar mit Baryumchlorid die Anwesenheit von Schwefelsäure zeigte. Die ganze Menge des Körpers wurde daher aus heißem Wasser umkrystallisiert, aus dem das Produkt in langen, farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkte 228° ausfiel. Auf Grund dieser Daten ist das gefundene Reduktionsprodukt also identisch mit dem von Hübner und Petermann[1]) beschriebenen, schwefelsauren Salz der m-Amidobenzoesäure, $(C_7H_7NO_2)_2H_2SO_4 + H_2O$. Zur Gewinnung der freien Säure wurde Ammoniak zugegeben, bis sich das Sulfat der Säure völlig gelöst hat, diese Lösung zur Trockene eingedampft, mit wenig Wasser das entstandene Ammonsulfat herausgelöst und als Rückstand die Säure in feinen Nädelchen erhalten, die den Schmelzpunkt der Amidobenzoesäure zu 175° zeigten.

Der bräunlichgelbe Körper, der während der Elektrolyse ausgefallen war, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther nur äußerst schwer. Er zeigt keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Erst bei etwa 320° zersetzt er sich. Diese Angaben stimmen mit den von Beilstein[2]) für m-Azoxybenzoesäure gemachten überein. Die Stickstoffbestimmung eines aus Alkohol umkrystallisierten Teiles ergab nachfolgende Resultate:

1) Ann. 147, 263.
2) Bd. IV. S. 1344.

Angewendet	gefunden	berechneter Wert	theoretischer Wert	(berechnet für die Formel:)
0,3174 gr	26,96 ccm N bei 13° u. 760 mm	10,02 % N	9,79 % N	
0,2043 gr	17,52 ccm N bei 16° u. 754 mm	9,87 % N	9,79 % N	

Das Produkt ist also mit der m-Azoxybenzoesäure identisch. Da an gereinigter Säure etwa 5 ½ gr vorlagen, so war der Azoxykörper in einer Ausbeute von annähernd 65% entstanden (theor. = 8,6 gr). Fast der ganze Rest fällt auf den Amidokörper, dessen schwefelsaures Salz in einer Menge von 4,8 gr (= 2,7 gr Amidobenzoesäure) resultierte, was einer Ausbeute von 33 % (theor. = 8,2 gr Säure) gleichkommt. Es ist also auch bei der m-Nitrobenzoesäure das Azoxyprodukt in großer Ausbeute entstanden, jedoch fällt daneben auf die Bildung des Amidokörpers ein gewisser Anteil.

Um diese letztere Reaktion möglichst vollständig herbeizuführen, wurde ein Reduktionsversuch angeschlossen, bei dem in der früher schon genauer beschriebenen Weise die m-Nitrobenzoesäure in kleinen Portionen zu der durch elektrolytische Reduktion stets auf der 2wertigen Vanadinstufe erhaltenen Kathodenflüssigkeit nach und nach zugegeben wurde. Angewandt wurden 10 gr m-Nitrobenzoesäure in 150 ccm Alkohol (96 %) und eine aus 20 gr Schwefelsäure (1,8) und 6 gr Vanadinpentoxyd hergestellte Vanadylsulfatlösung. Während des Versuches wurde genau wie bei dem Nitrobenzol verfahren. Es wurden je 10 ccm der alkoholischen Lösung der m-Nitrobenzoesäure zugesetzt und nach jeder Zugabe die durch Oxydation entstandene Vanadisulfatlösung wieder zur 2wertigen Stufe elektrolytisch reduziert, was jedesmal erreicht war, wenn die Stromausbeute wieder auf 0 gesunken und die

grüne Farbe der 3wertigen Vanadinstufe wieder violett geworden war.

Auch das gleichzeitig beobachtete Steigen des Kathodenpotentials bot einen gewißen Anhalt hierfür. Zu bemerken ist, daß sich der Elektrolyt allmählich bis auf etwa 45° erwärmte und die Ausbeuten bei der höheren Temperatur wesentlich bessere waren, als bei der anfangs herrschenden niederen. Im Verlauf der Reduktion trübte sich der Elektrolyt immer mehr. Nach Beendigung der Elektrolyse schied sich beim Erkalten der Kathodenflüssigkeit ein heller Körper reichlich ab. Bei Abfiltrieren erhielt ich einen fast weißen Rückstand, der nach Trocknen auf Ton 14 gr wog. Er löste sich in Wasser glatt auf und krystallisierte hieraus beim Erkalten in langen, weißen Nadeln, die eine Menge von 13,8 gr nach dem Trocknen ergaben und den Schmelzpunkt 225° zeigten. Er stimmte also in seinen Eigenschaften völlig mit dem schon oben beschriebenen, schwefelsauren Salz der Amidobenzoesäure überein. Wie dort, wurde aus dem Sulfat die freie Säure durch Versetzen mit Ammoniak im Ueberschuß, Verdampfen zur Trockene und Behandeln mit wenig Wasser in der Kälte zur Entfernung des Ammonsulfats hergestellt. Ich erhielt einen Rückstand von 8 gr feiner Nädelchen, die bei 175° schmelzen, also aus der gesuchten Amidobenzoesäure bestehen, die ihrer Ausbeute nach (theor. = 8,2 gr) annähernd quantitativ entstanden war. Es ist demnach die Reduktion in dem gewünschten Sinne erfolgt, indem der Hauptsache nach der Amidokörper entstanden ist, und die Bildung von Kondensationsprodukten infolge der durch die Versuchsanordnung bedeutend erhöhten Reduktionsenergie und der hierdurch sehr großen Geschwindigkeit der Überschreitung der Hydroxylamin- zur Amidostufe verhindert worden ist.

Reduktion von m-Nitrobenzolsulfosäure.

Weiterhin wurde die Reduktion der m-Nitrobenzolsulfosäure vorgenommen, die also an Stelle der Carboxylgruppe die Sulfogruppe enthält. Sie wurde mit einer Menge von 10 gr in dem, wie gewöhnlich, zusammengesetzten, alkoholischen Elektrolyten bei 2 Amp. Stromstärke ausgeführt. Die theoretische Zeit zur Herstellung des Amidokörpers beträgt nahezu 4 Stunden.

Der anfänglich blaue, klare Elektrolyt verfärbte sich bald nach grün und weiterhin nach dunkelgrün. Nach $1^1/_2$ Stunden begann eine immer dichter werdende Trübung, bis sich nach 3 Stunden ein sich stetig vermehrender Niederschlag abschied. Die Beobachtungen während des Stromdurchganges waren folgende:

Elektrolysendauer in Std. u. Min.	Kathodenpotential	Eigenpotential	Ausbeute in %	Bemerkungen
0		— 0,69		blau u. klar
5	+ 0,23		85,8	
10	+ 0,23	- - 0,45	95,2	
40	+ 0,25	— 0,49	100	dunkelgrün,
1 05	+ 0,27	— 0,47	allm. Trübung	($t^0 = 31,5$)
„ 40	+ 0,31	— 0,43		
„ 50	+ 0,35		98,5	Beg. d. sichtb.
2 00	+ 0,35	— 0,43		Wasserstoffentw.
„ 20	+ 0,41		96,6	
„ 30	+ 0,41	— 0,39	86,7	
„ 40	+ 0,47			
3 00	+ 0,53		69,7	
„ 20	+ 0,55	— 0,31	46,7	Niederschlag
„ 30	+ 0,57	— 0,31	28,4	dunkelgrün mit hellem Ndschlg.

Das vor Beginn der Elektrolyse zu — 0,69 V. gemessene Potential der Lösung steigt nach Stromeinschaltung ziemlich stark bis auf — 0,45, fällt

wieder bis —0,49 V., bleibt dann etwa 1 Stunde, ganz allmählich steigend, bei —0,43 V. konstant und erhöht sich bei Überschreiten der 3. Stunde auf den Endwert —0,31 Volt. Das Kathodenpotential steigt allmählich in einem Zeitraum von 2 Stunden von +0,23 auf +0,31 V. und dann in schnellerem Tempo bis auf +0,57 V.. Die anfänglich unter 100 % betragende Ausbeute wird mit der steigenden Temperatur theoretisch und beginnt erst nach 2 Stunden wieder zu fallen. Bei 28,4 % wurde unterbrochen, da das Eigenpotential schon sehr hohe Werte, also eine weitgehende Reduktion des Vanadins anzeigt. Im Übrigen gilt das bei dem m-Nitrobenzaldehyd aus dem gleichen Grunde Gesagte.

Bei Filtrieren der Kathodenflüssigkeit erhielt ich eine dunkelgrüne Lösung und einen hellbraunen Niederschlag. Die Lösung, in der sich beim Abkühlen ein Niederschlag auszuscheiden begann, wurde in der üblichen Weise vom Alkohol getrennt, und schied beim Stehenlassen einen ziemlich reichlichen, hellen, glänzenden Niederschlag aus, in einer Menge von ca. 4 gr. Da sich eine Probe desselben in Wasser glatt löste, wurde er daraus umkrystallisiert, wobei 3,5 gr heller, nadelförmiger Krystalle ausfielen, die sich unter dem Mikroskop als wasserhelle, monokline Prismen erwiesen. Dieselben waren in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Äther unlöslich. Die Rose'sche Reaktion [1]), welche mit Kupferchlorid bei gleichzeitigem Hinzufügen von Ammoniumchlorid und etwas Ammoniak vorgenommen wurde, ergab eine dunkelrote Färbung, wodurch, außer den angeführten Eigenschaften, sicher bewiesen ist, daß hier die m-Amidobenzolsulfosäure (Metanilsäure) vorliegt.

Der bei Abfiltrieren des Elektrolyten zurückgebliebene, hellbräunliche Körper wog nach Trocknen

1) Ber. 5, 4.

5 gr und zeigte einen Schmelzpunkt von etwa 65°. Ich führte von demselben eine Stickstoffbestimmung aus, wobei ich folgende Resultate erhielt:

Angewendet	gefunden	berechneter Wert	theoretischer Wert	(berechnet für die Formel):
0,1812 gr	12,1 ccm N bei 17,5° u. 760 mm	7,70 % N	7,82 % N	$\underset{\cdot\,SO_3H}{C_6H_4}.\overset{O}{\overset{/\ \backslash}{N-N}}.\underset{\cdot\,SO_3H}{C_6H_4}$
0,1192 gr	8,05 ccm N bei 14,5° u. 762 mm	7,87 % N	„	

Es liegt also in dem Reduktionsprodukt die m-Azoxybenzolsulfosäure vor. Die gefundene Menge von 5 gr entspricht demnach einer Ausbeute von 56,8 % an dem Azoxykörper. Daneben war der Amidokörper, die Metanilsäure, in über 40 % (genau 41,2 %) entstanden.

Um die Bildung des Amidokörpers möglichst quantitativ zu gestalten, wurde aus demselben Grunde, wie bei der m-Nitrobenzoesäure, auch hier unter genau denselben Bedingungen, wie dort, ein Reduktionsversuch mit vorreduzierter Vanadinlösung und allmählicher Zugabe der alkoholischen Auflösung der m-Nitrobenzolsulfosäure angeschlossen, der in der Tat zu dem gewünschten Resultate führte. Der Elektrolyt bestand aus Vanadylsulfatlösung, hergestellt aus 6 gr Vanadinpentoxyd und 20 ccm konz. Schwefelsäure und aufgefüllt mit Wasser auf 150 ccm. Er wurde mit 2 Amp. Stromstärke zur 2wertigen Vanadinstufe reduziert, und dann wieder kleine Portionen der alkoholischen Lösung von 10 gr m-Nitrobenzolsulfosäure in 150 ccm Alkohol (96 %) allmählich zugegeben. Die Art der Ausführung des Versuches ist bei Nitrobenzol angegeben. Auch die Messungen wurden, wie dort, ausgeführt und die weitere Zugabe einer Portion nach denselben geregelt. Dieselben haben kein weiteres Interesse. Erwähnt sei nur, daß die Temperatur des

Elektrolyten allmählich ziemlich hoch stieg, und dabei die anfänglich etwa bei 50 % liegenden Stromausbeuten besser wurden. Um die Reaktion zu beschleunigen, wandte ich zuletzt eine Stromstärke von 3 Amp. an. Die Endtemperatur betrug 60°. Nach Ausschalten des Stromes erhielt ich eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich erst nach längerem Stehen in der Kälte ein heller, glänzender Niederschlag abschied, der nach Filtrieren und Abpressen auf Ton über 8 gr wog. Er wurde aus heißem Wasser, in dem er sich gut löst, umkrystallisiert. In seinem Aussehen und seinen Eigenschaften war er mit der oben beschriebenen m-Amidobenzolsulfosäure identisch und annähernd quantitativ (theor. = 8,5 gr) entstanden. Bei weiterer Prüfung der dunkelgrünen Lösung ergab sich bei Abdestillieren des Alkohols keine weitere Abscheidung.

Um nun die alkoholfreie, schwefelsaure Lösung auf eine etwa entstandene lösliche Sulfosäure zu prüfen, versetzte ich dieselbe mit einer Lösung von Baryumchlorid, filtrierte von dem abgeschiedenen Baryumsulfat ab, fügte zu der wässerigen Lösung solange Soda hinzu, als noch ein Niederschlag von Baryumkarbonat ausfiel, und filtrierte ab. In dieser wässerigen Lösung mußte das Natriumsalz der etwa entstandenen, löslichen Sulfosäure vorhanden sein. Bei Abdampfen der Lösung erhielt ich jedoch nur anorganische Rückstände. Es hatte also auch dieser Reduktionsversuch mit der vorreduzierten Vanadinlösung quantitativ zu dem Amidokörper geführt. Erwähnt sei zu dieser Elektrolyse, daß die glatte Überführung der m-Nitrobenzolsulfosäure zu Metanilsäure, in wässerig schwefelsaurer Lösung unter Verwendung einer Platinkathode durch Häussermann[1]), die erste quantitative Herstellung eines Amins durch elektrolytische Reduktion eines Nitrokörpers war.

1) Chem. Ztg. 1893, 209.

Reduktion von o-Nitrobenzylanilin.

Um weiterhin den Einfluß komplizierter substituierter, organischer Mononitrokörper auf den Gang der elektrolytischen Reduktion unter dem katalytischen Einfluß von Vanadinsalzen zu untersuchen, wurde obiger Körper der Reduktion unterworfen, der die Nitrogruppe in o-Stellung zu dem Benzylaminrest enthält. Das rotgelbe, pulverige Präparat, welches von den Höchster Farbwerken stammte, löst sich langsam in Alkohol auf, bei Verdünnen mit Wasser scheidet sich jedoch ein Teil davon in feinen, weißen Nädelchen wieder ab. Es wurden 10 gr des Präparates unter den bisher angewandten Bedingungen bei 2 Amp. Stromstärke reduziert, wozu theoretisch 3,5 Stunden notwendig sind.

Der von Anfang an grünlich und milchig aussehende Elektrolyt behält diese Farbe den größten Teil der Elektrolyse bei, nur wird gegen Schluß mit der stärkeren Wasserstoffentwicklung die Farbe dunkler grün. Die genaueren Beobachtungsdaten sind folgende:

Elektrolysendauer in Std. u. Min.		Kathodenpotential	Eigenpotential	Ausbeute in %	Bemerkungen
	0		— 0,59		grünlich, milchig
	5	+ 0,17		99,4	
	20	+ 0,15	— 0,57		
	30	+ 0,17		100	
1	30	+ 0,17	— 0,55	99,1	Beg. d. sichtb. Wasserstoffentw.
„	35	+ 0,19			
„	55	+ 0,32			
2	10	+ 0,48	— 0,46	83,4	
„	15	+ 0,52		58,2	milchig, dunkler grün
„	25	+ 0,56			
„	35	+ 0,56	— 0,34	32,5	

Das Eigenpotential setzt mit —0,59 V. ein, bleibt 1½ Stunden lang zwischen —0,57 und —0,55 V. konstant und steigt von da an stark bis auf —0,34 Volt. Das Kathodenpotential hat von Anfang an einen ziemlich konstanten Wert (etwa +0,17 V.). Mit der von 1 Std. 35 Min. an auftretenden, immer stärker werdenden Wasserstoffentwicklung steigt es rasch bis auf den Endwert +0,50 Volt. Dementsprechend ist die Stromausbeute in dem ersten Zeitabschnitt theoretisch und sinkt dann von 1 Std. 35 Min. an schnell. Bei dem Wert von 32,5 % wurde unterbrochen, obwohl noch etwa eine Stunde an dem theoretischen Werte fehlt. Hierzu veranlaßte mich das starke Ansteigen des Eigenpotentials der Lösung, das bewies, daß die Ausbeute größtenteils auf die Reduktion des Vanadins fällt. Der Grund für die vorzeitige, schlechte Stromausbeute war in einer Diaphragmenbildung an der Kathode zu suchen. Denn bei Herausnahme des Platinnetzes konnte ich einen geringen, bräunlichen Beschlag an demselben feststellen.

Bei Filtrieren des milchig dunkelgrünen Kathodeninhalts hinterblieben auf dem Filter geringe Mengen unreduzierten o-Nitrobenzylanilins. Aus der dunkelgrünen Lösung wurde der Alkohol im Kohlensäurestrom abdestilliert. Beim Abkühlen der alkoholfreien Lösung schied sich eine größere Menge eines krystallinischen Körpers ab. Nach Abfiltrieren und Abpressen auf Ton erhielt ich einen weißen, krystallinischen Rückstand, in einer Menge von ca. 8 gr. Da sich eine Probe davon in Alkohol löste, wurde das Produkt aus demselben umkrystallisiert und in Form farbloser Nädelchen vom Schmelzpunkte 82° erhalten. Er zeigte also alle, für o-Amidobenzylanilin angegebenen Eigenschaften [1]). Da die theoretische Menge 8,7 gr beträgt, so war er demnach als Hauptprodukt entstanden,

1) Beilstein IV. 626.

sodaß Nebenprodukte nur in verschwindender Menge in Betracht kämen.

Reduktion von α-Nitronaphtalin.

Das zur Untersuchung verwendete, bei 61° schmelzende Präparat wurde wieder in einer Menge von 10 gr der Reduktion bei 2 Amp. Stromstärke unterworfen, wozu theoretisch 4,7 Stunden erforderlich sind. In den zugesetzten 150 ccm Alkohol (96 %) löst es sich langsam mit gelber Farbe auf, fällt jedoch bei Zusatz der Vanadylsulfatlösung (aus 12 gr Vanadinpentoxyd und 20 ccm Schwefelsäure (1,8) und Verdünnen mit Wasser, als voluminöser, weißer, krystallinischer Niederschlag wieder aus.

Bei Einschalten des Stromes wurde die blaue Lösung sofort grün, im weiteren Verlaufe dunkler und schließlich olivengrün. Der ausgefallene Körper löste sich, mit fortschreitender Reduktion und der mäßig ansteigenden Temperatur, zuerst langsam und schließlich immer mehr, bis im letzten Teil der Reduktion der Elektrolyt völlig klar war und auch so nach Stromausschalten erhalten wurde.

Die unten angegebenen Daten lassen den Verlauf der Reduktion erkennen:

Elektrolysendauer in Std. u. Min.	Kathodenpotential	Eigenpotential	Ausbeute in %	Bemerkungen
0		— 0,57		blau; weißer Ndschlg.
5	+ 0,21		98,4	
20	+ 0,19	— 0,59		grün; allm. Lösung des
30	+ 0,19		100	Ndschlgs.
1 00	+ 0,17	— 0,55		dunkelgrün
2 15	+ 0,17	— 0,53	100	dunkelgrn. Lös.
„ 30	+ 0,17			Beg. der Wasserstoff-
„ 45	+ 0,27	— 0,50	92,2	entwicklg.
2 55	+ 0,35			

3	10	+ 0,43		
„	30	+ 0,43	— 0,48	69,0 %
„	50	+ 0,43	— 0,46	
4	20	+ 0,41	— 0,36	olivengrüne Lösung

Der Verlauf des Potentiales und der Ausbeute ist ähnlich dem des vorhergehenden Versuches. Das Eigenpotential steigt in den ersten $2^1/_2$ Stunden nur wenig von — 0,59 auf — 0,53 und von da an rascher bis auf — 0,36 Volt. Kathodenpotential und Stromausbeute laufen wieder parallel. Während der oben angegebenen Anfangszeit ist die Ausbeute theoretisch und das Potential ziemlich konstant bei etwa + 0,17 Volt. Die anfänglich höheren Werte sind auf den sich allmählich lösenden Niederschlag der diaphragmenartig wirkt, und die noch niedere Temperatur zurückzuführen. Auch bei diesen Messungen tritt nach $2^1/_2$ Stunden ein Wendepunkt ein. Das Potential steigt, bis es schließlich bei — 0,41 Volt seinen Höhepunkt erreicht, die Stromausbeute sinkt sehr schnell. Auch hier wurde wegen des vorzeitig steigenden Eigenpotentiales, wie in dem vorhergehenden Versuche näher erläutert wurde, vor Ausbleiben einer Stromausbeute, etwa nach Durchgang der theoretischen Strommenge, unterbrochen.

Nach Stromunterbrechung erhielt ich eine olivengrüne Lösung, die beim Filtrieren geringe Mengen gelber Brocken hinterließ. Nach Trocknen auf Ton bestanden dieselben aus hellgelben Nädelchen (Schmp. 59°), waren also noch unreduziertes α-Nitronaphtalin. Schon bei Erkalten der alkoholisch schwefelsauren Lösung schieden sich 2 gr eines anfangs hellen, allmählich rötliche Farbe annehmenden, krystallinischen Niederschlages ab. Mehr von diesem Körper (ca. 8 gr) wurden nach Entfernung des Alkohols gewonnen. Nach Abpressen auf dem Tonteller besaß derselbe rotviolette Farbe und wies eine Gesamtmenge von etwa 10 gr auf. Er löste

sich in heißem Wasser glatt. In dieser Lösung ließ sich Schwefelsäure mit Baryumchlorid nachweisen.

Mit Alkali gekocht, machte sich der unangenehme Geruch des α-Naphtylamins bemerkbar, es liegt also das Sulfat desselben vor, $(C_{10}H_7NH_2)_2SO_4.2H_2O$. Da seine Menge 10 gr betrug, so war das Sulfat aus dem reduzierten Teil des α-Nitronaphtalins in nahezu theoretischer Menge entstanden (theor. für 10 gr α-Naphtalin = 12,4 gr Sulfat). Zur Gewinnung der freien Base wurde das zuvor aus siedendem Alkohol umkrystallisierte Sulfat in der Hitze in Wasser gelöst, diese Lösung mit Ammoniak neutralisiert und das freie Amin mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem rötlichen, ätherischen Auszug ließ sich ein Körper in kleinen Nädelchen erhalten, die, aus Anilin umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 48° hatten, also den des α-Naphtylamins. Auch die sonstigen, von Ballo [1]) angegebenen Eigenschaften, wie Löslichkeit in Alkohol und in Äther, trafen zu. Ebenso trat die Liebermann'sche Farbstoffreaktion [2]) ein, als die alkoholische Lösung der freien Base mit wenig salpetrigsäurehaltigem Alkohol versetzt wurde. Die Lösung färbte sich gelb und bei weiterem Zusatz von Salzsäure trat eine rote Färbung auf, die des salzsauren Azoaminonaphtalins. Die restierende, grüne schwefelsaure Lösung, die ich von dem abgeschiedenen Sulfat, wie oben angegeben, abfiltriert hatte, ergab bei Alkalischmachen einer Probe ebenfalls den Geruch nach Naphtylamin. Die Lösung wurde daher mit Ammoniak neutralisiert, zur Vertreibung etwa überschüssigen Ammoniaks gelinde erhitzt und nach Erkalten ausgeäthert, wobei noch geringe Mengen α-Naphtilamin gefunden wurden, die genau die oben angegebenen Eigenschaften zeigten.

1) Ber. 3, 289.
2) Ann. 183, 265.

Angefügt sei noch, daß ich die o-Nitrozimtsäure elektrolytisch, wie die übrigen Körper, reduziert habe. Die Verarbeitung gestaltete sich jedoch sehr schwierig, doch konnte ich die Bildung geringer Mengen Amidozimtsäure durch die fluorescierende Eigenschaft der Lösungen des Reaktionsproduktes, sowie das Auftreten eines Körpers nachweisen, der Azoxyzimtsäure sein dürfte.